FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

150. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 150 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 5

Originalabhandlungen — Seite

Schliebs, R., Bestimmung des Fluor-Ions durch Titration mit Kaliumaluminiumsulfatlösung. Mit 3 Textabbildungen 321

Malínek, M., and **B. Řehák,** The Potentiometric and Amperometric Determination of Silver with Mercaptophenylthiothiadiazolone and Mercaptobenzthiazole. With 4 figures in the text 329

Rao, G. Gopala, and **K. Bhaskara Rao,** Dichrometric Estimation of Phosphite and Hypophosphite. Silver Salt Catalysis. 333

Flaschka, H., und **F. Sadek,** Über einen neuen, hochselektiven Nachweis von Zirkonium mittels Brenzcatechinvioletts in Gegenwart von Komplexon 339

Tišler, M., 4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. II. Mitt. 4-Tolylthiosemicarbazid 345

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part IV. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-7-di-(4-Sulphonaphthyl azo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (di-SNADNS). With 4 figures in the text. 347

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

Bestimmung des Fluor-Ions durch Titration mit Kaliumaluminiumsulfatlösung

Von
REINHARD SCHLIEBS

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. November 1955)

I. Einleitung

Obwohl es eine große Anzahl von Methoden zur quantitativen Bestimmung des F^--Ions gibt[1, 5, 6], sind viele davon doch recht umständlich, störungsanfällig und oft nicht sehr genau. Meist verlangt die Anwesenheit von störenden Ionen eine vorhergehende Abtrennung durch Destillation.

Eine präparative Arbeit, die zur Zeit durchgeführt wird, erfordert die Analyse von Lösungen, die gleichzeitig Cl^-, Br^-, SO_4^{2-} und F^- enthalten. Da die Analysen schnell erfolgen sollen, kommt für die Bestimmung von F^- nur ein maßanalytisches Verfahren in Frage, das ohne vorhergehende Abtrennung der anderen Ionen durchführbar ist.

Dieser Voraussetzung schien die Titration des F^--Ions mit $AlCl_3$-Lösung nach A. KURTENACKER u. W. JURENKA[4] am nächsten zu kommen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$6\,NaF + AlCl_3 \rightarrow Na_3[AlF_6] + 3\,NaCl \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Eine gegen Phenolphthalein neutralisierte, mit NaCl gesättigte und auf 70° C erwärmte fluoridhaltige Lösung wird solange mit $AlCl_3$-Lösung titriert, bis der Indicator Methylrot von Gelb nach Rot umschlägt.

KURTENACKER u. JURENKA[4] sowie R. GEYER[1] geben an, daß das Verfahren recht genau sei und daß Cl^- und SO_4^{2-} nicht stören. Nach E. RINCK[6] sollen dagegen 1. nur richtige Ergebnisse erhalten werden, wenn von dem Titrationsergebnis ein vorher empirisch ermittelter Blindwert abgezogen wird, und 2. sollen SO_4^{2-}- und ClO_4^--Ionen stören. Bei Zugabe äquivalenter Mengen an SO_4^{2-} soll ein Plusfehler von 3% entstehen.

Da beim Nacharbeiten der Literaturangaben Widersprüche und Unklarheiten auftraten, wurde zunächst eine potentiometrische Untersuchung durchgeführt.

II. Verfahren zur Bestimmung des F^--Ions durch Titration mit $KAl(SO_4)_2$-Lösung

1. Potentiometrische Titration

Nach den ersten orientierenden Versuchen wurden gegenüber der Literatur folgende Änderungen durchgeführt:

a) Die $AlCl_3$-Lösung, die erst durch Kochen oder längeres Stehen titerbeständig wird, wurde durch eine m/30-Lösung von Alaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ ersetzt*. Die Alaunlösung hat folgende Vorteile. Der Alaun ist stöchiometrisch zusammengesetzt, während $AlCl_3$ saures oder basisches Salz enthalten kann. Es ist also eine direkte Einwaage möglich und auch eine Kontrolle durch Bestimmung des Al^{3+}-Gehaltes der Lösung. Auch sind die Alaunlösungen ohne Vorbehandlung titerbeständig.

b) Bei den ersten Versuchen wurde festgestellt, daß ein Zusatz von Äthanol die Umschläge der Indicatoren wesentlich schärfer werden läßt**. Es wurde daher in einer 30%igen alkoholischen Lösung titriert.

Der theoretische Ausgangspunkt der Titration ist der Neutralpunkt einer HF-Lösung unter den vorliegenden Bedingungen, also in einer an NaCl gesättigten, 30% C_2H_5OH enthaltenden Lösung bei 70° C. Da eine Berechnung dieses Punktes unter diesen Umständen schwierig ist, wurde festgestellt, welcher Mischindicator mit seinem Umschlagsbereich dem potentiometrisch ermittelten Neutralpunkt am nächsten kommt. Es wurden dabei die Mischindicatoren Bromthymolblau-Phenolrot (BP) und Bromkresolpurpur-Bromthymolblau (BB) untersucht. (Umschlags-p_H-Wert unter Normalbedingungen beiläufig 7,5 bzw. 6,6).

Dabei wurde so vorgegangen, daß eine Mischung von 20 ml 0,1 n NaF-Lösung, 50 ml Wasser, 30 ml Äthanol und etwa 1 ml 0,1 n Salzsäure, die an NaCl gesättigt war, in Gegenwart des zu untersuchenden Indicators bei 70° C mit 0,01 n Natronlauge potentiometrisch titriert wurde. Als Elektroden dienten eine gesätt. Kalomelelektrode mit KCl-Brücke sowie eine hochohmige Hochtemperaturglaselektrode HT der Firma Schott & Gen., Mainz. Das Potentiometer war ein Röhrenvoltmeter der Firma L. Pusl, München. Die Potentialsprünge wurden in relativen mV-Änderungen aufgenommen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 1.

Man erkennt, daß der Umschlag des Mischindicators BB genau mit dem Neutralpunkt zusammenfällt (Abb. 1b). Der Endpunkt der Titration, gegeben durch ein Absinken des p_H-Werts infolge der Hydrolyse des nicht mehr zur Fällung benötigten Alaunes, wurde in der gleichen Weise untersucht.

Die Lösung wurde entweder potentiometrisch oder mit Hilfe des Mischindicators BB neutralisiert und dann einige Tropfen des Mischindicators Methylrot-Methylenblau (MM) zugegeben. Anschließend wurde mit m/30 Alaunlösung titriert. Das Resultat zeigt Abb. 2.

* Dies wurde bereits von KURTENACKER u. JURENKA vorgeschlagen, aber anscheinend nicht durchgeführt.

** Schon J. HARMS u. G. JANDER[2] verwenden bei einer analogen konduktometrischen Titration einen Alkoholzusatz.

Es ergibt sich, daß die größte Steigung der Kurve genau mit dem bei stöchiometrischem Verlauf der Titration zu erwartenden Endpunkt

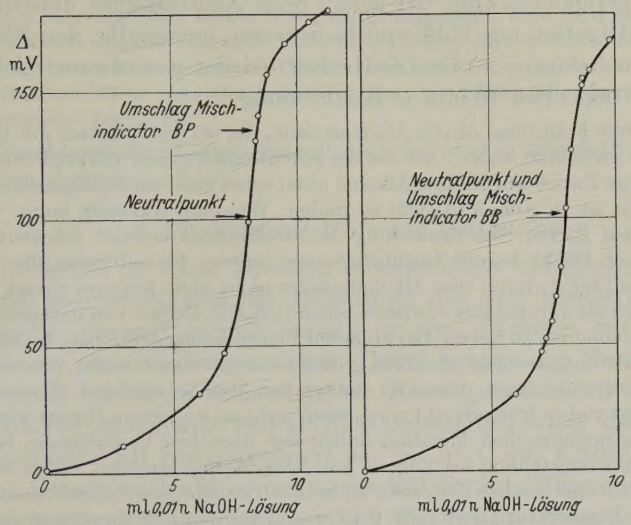

Abb. 1. Neutralisationskurven von Salzsäure in NaF-haltigen Lösungen. Vorgelegt 20 ml 0,1 n NaF-Lösung + etwa 1 ml 0,1 n Salzsäure, titriert mit 0,01 n NaOH-Lösung. Kurve *1a*: Mischindicator BP. Kurve 1b: Mischindicator BB

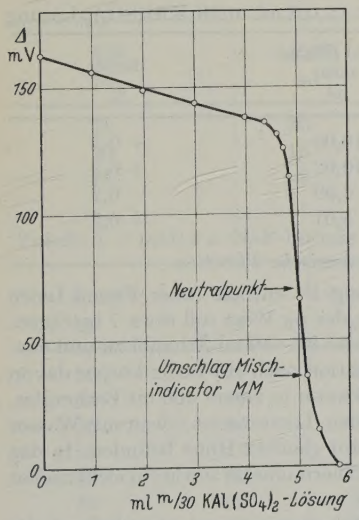

Abb. 2. Fluoridtitration in alkoholhaltiger Lösung. Vorgelegt 10 ml 0,1 n NaF-Lösung, titriert mit m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung

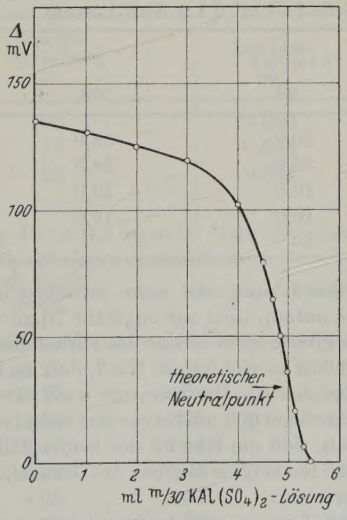

Abb. 3. Fluoridtitration ohne Alkoholzusatz Vorgelegt 10 ml 0,1 n NaF-Lösung, titriert mit m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung

zusammenfällt, es werden also 6 F^- je Al^{3+} gefällt. Ferner ist aber zu erkennen, daß der Umschlag des Mischindicators MM ungefähr 0,15 bis

0,20 ml zu weit im Sauren liegt, wodurch die Erklärung für den von RINCK gefundenen Blindwert gegeben ist. Da kein praktisch verwendbarer Indicator gefunden wurde, der genau beim Neutralpunkt umschlägt, ist es für die Titration mit Hilfe von Indicatoren notwendig, den Blindwert in Kauf zu nehmen. — Der Zeitbedarf bei der potentiometrischen Titration beträgt etwa 10 min je Bestimmung.

Eine weitere Frage war, ob der Alkoholzusatz, der bei der Titration mit Hilfe von Indicatoren vorteilhaft wirkt, auch bei der potentiometrischen Titration einen Wert hat. Zu diesem Zweck wurde ohne Alkohol unter sonst gleichen Bedingungen titriert. Das Ergebnis ist in Abb. 3 (S. 323) zu finden. Wie man erkennen kann, wird der Kurvenverlauf flacher, die Ermittlung des Endpunktes bereitet Schwierigkeiten. Worauf dieser Effekt beruht (möglicherweise weitere Erniedrigung der Löslichkeit von $Na_3[AlF_6]$ durch den Alkohol), kann nicht ohne weiteres gesagt werden.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, einen C_2H_5OH-Gehalt von mindestens 30% im Ausgangsvolumen zu haben. Bei größeren Fluoridkonzentrationen, bei denen der Reagenszusatz entsprechend ebenfalls größer ist, setzt man bis 40% hinzu.

Schon KURTENACKER u. JURENKA stellten fest, daß bei niedrigen Temperaturen der Endpunkt viel zu früh erreicht wird, wenn nicht sehr langsam titriert wird. Auch bei der potentiometrischen Titration finden sich dieselben Verhältnisse: bei 40° C ist die Potentialeinstellung bei Zugabe von Alaunlösung langsam, selbst bei 70° C dauert sie noch eine gewisse Zeit, etwa 15 sec nach Zugabe von 0,25 ml Alaunlösung. Eine höhere Temperatur als 70—75° C ist wegen des damit verbundenen zu großen Verlustes an Äthanol unzweckmäßig.

Einige Ergebnisse der potentiometrischen Titration gibt Tab. 1.

Tabelle 1. 1 ml 0,1 n NaF-Lösung = 1,9 mg F^- ≙ 0,5 ml m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung

0,1 n NaF ml	F^- mg	$KAl(SO_4)_2$ m/30 ml	Fehler %
20,0	38,0	10,05	+ 0,5
20,0	38,0	10,02	+ 0,2
10,0	19,0	4,99	— 0,2
10,0	19,0	5,01	+ 0,2

Arbeitsvorschrift für die potentiometrische Titration

Eine Lösung, die etwa zwischen 5 und 50 mg F^- enthält (über Fremd-Ionen siehe unten), wird auf ungefähr 70 ml verdünnt; der p_H-Wert soll etwa 7 betragen. Man gibt je nach Menge des vorhandenen Fluorides 30—40 ml Äthanol zu und versetzt mit so viel festem NaCl, daß nach der Titration noch ein Bodenkörper davon vorhanden ist. Die Titration wird zweckmäßigerweise in einem 400 ml-Becherglas, das in einem 600 ml-Becherglas steht, vorgenommen. Letzteres ist soweit mit Wasser gefüllt, daß die Ränder der beiden Gläser sich auf gleicher Höhe befinden. In das innere Becherglas tauchen die Glaselektrode, ein Thermometer sowie ein elektrischer Rührer ein.

Die Lösung wird unter Rühren auf 70—72° C erwärmt und anschließend die Kalomelelektrode eingesetzt. Die Wärmekapazität des Systems ist so groß, daß nach Entfernen des Brenners die Temperatur selbst nach Zugabe der Maßlösung nicht unter 70° C sinkt. Ein Erhitzen der Lösung während der Titration ist nicht möglich, da sonst die Gefahr der Erhitzung der Kalomelelektrode und der Bürette besteht.

Anschließend wird der Ausgangspunkt der Titration, der Neutralpunkt von HF unter diesen Bedingungen, entweder potentiometrisch oder mit Hilfe des Mischindicators BB (Bromkresolpurpur-Bromthymolblau) durch tropfenweise Zugabe von 0,01 n Salzsäure oder 0,01 n Natronlauge eingestellt. Nun wird die eigentliche Titration durch Zugabe von m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung durchgeführt. Die Potentialeinstellung dauert stets mehrere Sekunden! Die Ermittlung des Endpunktes erfolgt in der üblichen Weise entweder graphisch oder durch Feststellung des Maximums des Quotienten $\Delta mV/\Delta ml$.

Zur Beachtung: die Glaselektrode soll möglichst nicht in fluoridhaltige Lösungen eintauchen, deren $p_H < 6$ ist!

2. Titration mit Hilfe von Indicatoren

Nachdem die für diese Titration erforderlichen Indicatoren potentiometrisch festgestellt und die Bedeutung des von Rinck gefundenen Blindwertes erkannt worden waren, ist eine Titration mit Hilfe von Indicatoren ohne weiteres möglich. Dabei kommt der Ermittlung des Blindwertes besondere Bedeutung zu. Hierzu wird eine F^--ionenfreie, 30% Alkohol enthaltende und an NaCl gesättigte Lösung, die gegen den Mischindicator BB vorneutralisiert ist, bei 70° C mit $KAl(SO_4)_2$-Lösung bis zum Umschlag des Mischindicators MM titriert (Mikrobürette!). Der Blindwert ist volumenabhängig, es ist also bei der Haupttitration das gleiche Volumen wie bei der Blindwertermittlung zu verwenden.

Tabelle 2

H_2O ml	C_2H_5OH ml	Gesamtvolumen ml	Blindwert ml
70	30	100	0,080
30	15	45	0,055
15	8	23	0,031

Tabelle 3. 1 ml 0,1 n NaF-Lösung = 1,9 mg F^- ≙ 0,5 ml m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung

0,1 n NaF ml	H_2O ml	C_2H_5OH ml	m/30 Alaunlösung ml	korr. Wert ml	Fehler %
50	20	30	25,20	25,12	+ 0,5
50	20	30	25,10	25,02	+ 0,1
25	45	30	12,60	12,52	+ 0,2
25	45	30	12,51	12,43	— 0,5
10	60	30	5,09	5,01	+ 0,2
10	60	30	5,05	4,97	— 0,6
4	66	30	2,070	1,990	— 0,5
4	66	30	2,071	1,991	— 0,5
2,5	12,5	8	1,280	1,249	— 0,1
2,5	12,5	8	1,274	1,243	— 0,5
1,18	14,0	8	0,630	0,599	+ 1,5
1,0	14,0	8	0,525	0,494	— 1,2

Einige Werte für den Blindwert in Abhängigkeit vom Volumen gibt Tab. 2 (S. 325). (Die Größe des Blindwertes ist dabei aber, da sie vom subjektiven Erkennen der Farben abhängt, individuell verschieden!)

Die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen, die mit Hilfe von Indicatoren durchgeführt wurden, enthält Tab. 3 (S. 325).

Arbeitsvorschrift für die Titration mit Hilfe von Indicatoren

Es wird wie bei der potentiometrischen Titration vorgegangen mit folgenden Unterschieden: Das Volumen muß etwa auf $\pm$ 10% gegenüber dem bei der Blindwertermittlung benutzten konstant gehalten werden. Nach Einstellung des Ausgangs-p_H-Werts (maximal 2 Tr. des Mischindicators BB) werden ungefähr 5 Tr. des Mischindicators Methylrot-Methylenblau (MM) zugegeben und mit m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag von Grün nach Violett titriert. Der Blindwert wird unter gleichen Bedingungen und im gleichen Volumen wie bei der Haupttitration aber ohne Fluoridzusatz durch Titration aus einer Mikrobürette ermittelt. Der so erhaltene Wert ist vom Ergebnis der Haupttitration abzuziehen.

Bei zu großem NaCl-Überschuß kann es vorkommen, daß der Endpunkt mehrmals zurückgeht, da der Bodenkörper F^--Ionen festhält. Durch stärkeres Rühren wird der wahre Endpunkt schneller erreicht.

3. Einfluß von Fremd-Ionen auf das Titrationsergebnis

a) Anionen: Es stören, wie zu erwarten ist und wie auch experimentell gefunden wurde, alle Anionen, die eine Pufferwirkung ausüben, wie z. B. Sulfit, Carbonat, Phosphat, Acetat, Borat usw. Weiterhin wurde gefunden, daß alle Anionen starker Säuren *nicht* stören, wie z. B. Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat usw. Das als H_2SiF_6 vorliegende Fluorid wird vollständig miterfaßt, eine Titration nach vorhergegangener Destillation ist also ohne weiteres möglich.

Die störenden Anionen CO_3^{2-} und SO_3^{2-} können leicht entfernt werden:

CO_3^{2-}. Die alkalische Lösung wird mit 2 Tr. des Mischindicators BB versetzt und zum Sieden erhitzt. Unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln wird zunächst 2 n, dann 0,01 n Salzsäure tropfenweise zugegeben, bis ein blaßvioletter Farbton bestehen bleibt. Ein Verlust an HF ist unter diesen Bedingungen nicht zu befürchten.

SO_3^{2-}. Ein Verkochen als SO_2 ist wegen des damit verbundenen Verlustes an HF nicht möglich. Es wird daher im Alkalischen mit Perhydrol oxydiert und anschließend das überschüssige Wasserstoffperoxyd quantitativ verkocht, da sonst durch Reaktion zwischen diesem und dem später zugesetzten Äthanol Essigsäure entstehen kann, die zu Störungen Anlaß gibt.

b) Kationen: Es stören nicht, wie aus den Titrationsbedingungen hervorgeht, Na^+ und K^+ in beliebigen Mengen. NH_4^+ wird durch Verkochen mit Natronlauge entfernt. Von den anderen Kationen wurden lediglich Cu^{2+} und Ni^{2+} untersucht. Diese Ionen stören schon in relativ kleinen Konzentrationen durch Bildung von Hydroxyden bei der Neutralisation der Lösung. Ob die Abtrennung von diesen Kationen durch Destillation oder durch spezielle Methoden erfolgen soll, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

In der folgenden Tab. 4 sind einige der Werte wiedergegeben, die bei der Titration in Anwesenheit der Anionen SO_4^{2-}, ClO_3^- und ClO_4^- und nach Abtrennung der Anionen CO_3^{2-} und SO_3^{2-} sowie des Kations NH_4^+ durchgeführt wurden.

Das Gesamtvolumen betrug bei allen Bestimmungen 100 ml. Die bei der Titration in Gegenwart von Na_2SO_3 gefundenen Werte sind durch potentiometrische Titration, alle anderen Werte durch Titration mit Hilfe von Indicatoren ermittelt worden.

Tabelle 4. *F^--Bestimmung in Anwesenheit der Anionen SO_4^{2-}, ClO_3^-, ClO_4^- und nach Abtrennung der Anionen CO_3^{2-} und SO_3^{2-} sowie des Kations NH_4^+*

Angewandt 0,1 n NaF-Lösung ml	Zugesetzt	Verbraucht m/30 Alaunlösung korr. Wert ml	Fehler %	Anmerkung
	ml 0,2 n Na_2SO_4-Lösung			Molverhältnisse F^-/SO_4^{2-}
25	45	12,52	+ 0,2	2,8:1
25	45	12,48	— 0,2	2,8:1
10	60	4,98	— 0,4	1:1,2
10	60	5,03	+ 0,6	1:1,2
2	68	1,010	+ 1,0	1:6,8
2	68	0,995	— 0,5	1:6,8
	ml 2 n $NaClO_3$-Lösung			
22,0	48	10,95	— 0,5	
15,0	55	7,45	— 0,6	
10,0	60	5,00	± 0	
2,50	68	1,24	— 0,8	
	ml 0,5 n $NaClO_4$-Lösung			
17,4	52	8,65	— 0,5	
15,0	55	7,50	± 0	
5,0	65	2,47	— 1,2	
2,0	68	1,02	+ 2,0	
	Na_2CO_3			
12,5	1 g	6,25	± 0	CO_2 vertrieben wie
12,5	1 g	6,30	+ 0,8	S. 326 angegeben
12,5	1 g	6,20	— 0,8	
	Na_2SO_3			
10,0	1 g	4,98	— 0,4	SO_3^{2-} nach S. 326 zu
10,0	1 g	5,02	+ 0,4	SO_4^{2-} oxydiert
	NH_4Cl			
15,0	2 g	7,45	— 0,6	NH_3 nach Zugabe von
10,0	5 g	5,01	+ 0,2	NaOH verkocht

4. Verwendete Chemikalien und Lösungen

a) 0,1 n NaF-Lösung (zur Titerstellung): NaF, reinst, wird 12 Std im Trockenschrank bei 150° C gehalten und dann in einem Exsiccator erkalten gelassen. Einwaage: 4,200 g für 1 Liter 0,1 n Lösung; Kontrollen wurden durch Abrauchen mit H_2SO_4 (Überführung in Na_2SO_4) durchgeführt.

b) m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung: 15,813 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ (p. a.), werden in einen 1 Liter-Meßkolben gebracht und bei Zimmertemperatur unter Umschütteln gelöst; Kontrolle: Bestimmung des Al^{3+}-Gehaltes. Einem Milliliter 0,1 n NaF-Lösung entsprechen 0,5 ml m/30 $KAl(SO_4)_2$-Lösung.

c) NaCl (p. a.).

d) Äthanol, rein oder mit Benzin oder mit Methanol, nicht aber mit Pyridin vergällt.

e) 0,01 n Natronlauge; 0,01 n Salzsäure.

f) Mischindicator BB = Bromkresolpurpur-Bromthymolblau[3]: Je 100 mg dieser beiden Farbstoffe werden in 100 ml etwa 70%igem Äthanol gelöst.

g) Mischindicator MM = Methylrot-Methylenblau: 100 mg Methylrot und 50 mg Methylenblau werden in 100 ml Äthanol gelöst.

Zusammenfassung

Die Fluoridtitration nach Kurtenacker u. Jurenka wird unter abgeänderten Bedingungen — Alkoholzusatz und Ersatz der $AlCl_3$-Maßlösung durch eine $KAl(SO_4)_2$-Lösung — potentiometrisch durchgeführt. Es wird gezeigt, daß die Reaktion $6\,NaF + KAl(SO_4)_2 \rightarrow Na_3[AlF_6] + Na_2SO_4 + KNaSO_4$ unter den bei der Titration vorliegenden Bedingungen stöchiometrisch verläuft und daß die potentiometrische Titration gute Ergebnisse liefert. Der von Rinck empirisch gefundene Blindwert wird theoretisch begründet und die von Kurtenacker u. Jurenka gewählten Ausgangs- und Endpunktsindicatoren durch Mischindicatoren ersetzt, die den potentiometrisch ermittelten Umschlagspunkten näher liegen und deren Umschläge besser zu erkennen sind. Somit ist ebenfalls eine brauchbare Titration mit Hilfe von Indicatoren möglich. — Der Einfluß von Fremd-Ionen wird untersucht, dabei ergibt sich, daß diese Methode gegen Störungen relativ wenig anfällig ist.

Herrn Prof. Dr. H. Schäfer danke ich für viele Hinweise, die die Durchführung dieser Arbeit wesentlich erleichterten, Herrn Prof. Dr. W. Klemm für die Zuverügungstellung der Institutsmittel.

Ein Teil der in der Tab. 4 angegebenen Bestimmungen wurde von Herrn stud. chem. H. Dralle ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine Mitarbeit danken möchte.

Literatur

[1] Geyer, R.: Z. anorg. allg. Chem. **252**, 42 (1943); vgl. diese Z. **129**, 417 (1949). — [2] Harms, J., u. G. Jander: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 315 (1936). — [3] Kolthoff, I. M., and C. Rosenblum: Acid-Base Indicators; wegen Mischindicatoren siehe S. 172ff. — [4] Kurtenacker, A., u. W. Jurenka: diese Z. **82**, 210 (1930). — [5] McKenna, F. E.: Nucleonics, **8**, 24 (1951); **9**, 40, 251 (1952). — [6] Rinck, E.: Bull. Soc. chim. France, Mém., [5], **15**, 305 (1948); vgl. diese Z. **129**, 417 (1949).

Dipl.-Chem. R. Schliebs, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55

Metallurgical Laboratory, Czechoslovac Academy of Science, Prague

The Potentiometric and Amperometric Determination of Silver with Mercaptophenylthiothiadiazolone and Mercaptobenzthiazole

By
M. Malínek and B. Řehák

With 4 figures in the text

(Eingegangen am 15. Dezember 1955)

Amperometric determination of silver has received the attention of many authors[1, 2, 3]. Thus, Kolthoff and Laitinen[3] titrate silver amperometrically with chloride, Kalvoda and Zýka[2] with sulphocyanide or ferrocyanide, Doležal, Hencl and Simon with complexone[1] or with iodide in the presence of complexone as masking agent[1]. None of the methods cited is useful in the cases, when traces of silver are to be determined in the presence of excess of other ions. This is partly due to the lack of selectivity[1, 2] partly to the lack of sensitivity[1, 3] of the methods mentioned.

Very sensitive reagents for silver have been found in mercaptophenylthiothiadiazolone (MFTD) and mercaptobenzthiazole (MBT), which have been used for highly selective gravimetric determinations of silver[6, 7]. One of the reagents, MBT, has proved to be convenient for the amperometric determination of some elements[5]. The gravimetric determinations of silver[6, 7] are carried out in ammoniacal solution containing complexone, which inhibits not only the precipitation of the cations other than silver, but causes the shift of half-wave potentials of the elements other than silver to more negative values[8]. A method could therefore be expected to be worked out, which could be used in various analyst's tasks.

Experimental

The standard silver solution was made by dissolving 1.0006 g. of silver (spectrochemically pure) in 4 N nitric acid, boiling out the oxides of nitrogen, and diluting with water to 1 liter. The silver content was determined gravimetrically with MFTD[6].

0.1 M solutions of MFTD and MBT were prepared by dissolving 22.6342 and 19.3268 g. of reagents respectively in the mixture of 10 p. c. methanole and 90 p. c. ethanole. The potassium salt of MFTD was an IBA reagent, MBT was a Merck reagent.

Ethylendiamine tetraacetic acid (Complexone II) was the product of Siegfried.

The reagents of A.R. grade were used throughout.

There were used a millivoltmeter with the resistance of 320 Ω, a galvanometer with the sensitivity of $9 \cdot 10^{-8}$A and Heyrovský's polarograph V 301. Rotated platinum electrode and mercury-mercuric iodide half-cell were prepared according to Kolthoff[4].

I. The Potentiometric Determination

The reactions:

$$Ag^+ + H(C_2N_2S_3 \cdot C_6H_5) = Ag(C_2N_2S_3 \cdot C_6H_5) + H^+$$
$$Ag^+ + H(CNS_2 \cdot C_6H_4) = Ag(CNS_2 \cdot C_6H_4) + H^+$$

showed to be quick enough even in the presence of much complexone for being useful in volumetric determination. Potentiometrically, it is possible to determine silver with MFTD and MBT even in the presence of great quantities of many elements, e. g. Cu, Cd, Pb, Bi, As, Sb, Sn, Mo, W, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, and alkali metals. The potentials of the silver indicator electrode are settled immediately, no difference whether it is worked in neutral or ammoniacal, hot or cold solutions. It is convenient, however, to carry out the titrations in ammoniacal medium, since chloride does not interfere.

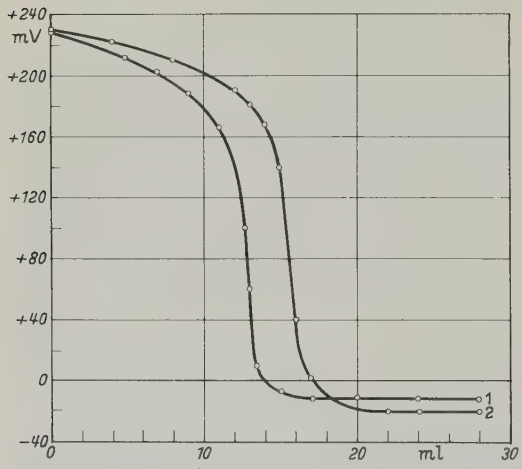

Fig. 1. The potentiometric titration of silver. 15mg. Ag titrated with 0.011 M MBT solution (1) and 0.009 M MFTD solution (2). Neutral solutions, 5 g. of complexone added to each solution. Silver indicator electrode-saturated calomel leectrode

The potential jump in equivalence point is somewhat dependent on the amounts of complexone present, but it is always distinct. In neutral solutions, the inflection potential is about 100 mV, in ammoniacal solutions about — 180 mV (S.C.E.) (Fig. 1). The results of these titrations are summarized in the Table 1.

Table 1

Ag given mg.	Foreign cations given mg.	Complexone added g.	Ag found mg.	Error %
10,00	—	1	9,98	—0,2
10,00	1000 Cu	6	9,99	—0,1
15,01	—	5	15,05	+0,3
15,01	1000 Pb	7	15,02	+0,1
20,01	10 Cd, 10 Bi, 10 Fe	2	20,00	±0,0
20,01	10 Zn, 10 Co, 10 Mn	2	20,07	+0,3

II. The Amperometric Determination

The rotated platinum electrode was used in regard of the complicated reduction of silver ion on the drop electrode[1]. In ammoniacal solutions, silver shows only an inflex, while defined waves were obtained in neutral solutions in the presence of complexone (Fig. 2). The limited value of the silver diffusion current is reached at the potential of mercury-mercuric

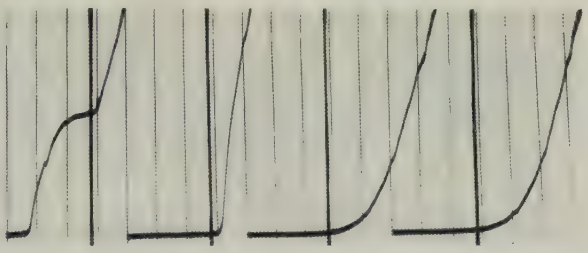

Fig. 2. The polarographic behaviour of silver, MBT, and MFTD in solutions containing complexone. 1st and 2nd curves: 1 mg. Ag polarographed from 600 to — 700 mV in neutral (0.1 M KNO_3) and ammoniacal (0.5 M NH_4OH) solutions. 3d and 4th curves: 0.011 M MBT solution and 0.009 M MFTD solution polarographed in neutral solutions

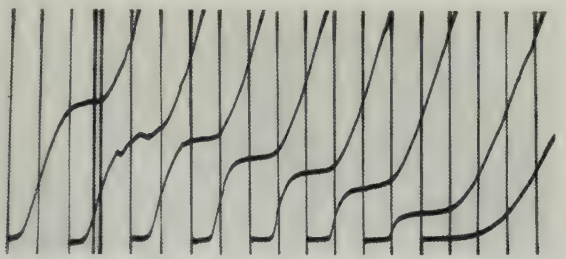

Fig. 3. The lowering of the silver diffusion current. To 3 mg. of silver (neutral solution, 1 g. of complexone present) 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, and 2.8 ml. of 0.0099 M MFTD added. The polarograms were taken immediately after each addition of the reagent

iodide half-cell. This electrode was therefore used, short-circuited with the rotated platinum electrode, so that no voltage needed to be applied. No cation of the usually occuring elements is being reduced, if enough complexone is present. Neither waves of MFTD nor of MBT are formed (Fig. 2). Owing to these facts, the following procedure can be used:

Let there be added sufficient amount of complexone to a solution free of chloride and containing 0.1—10 mg. Ag to mask the interfering cations. Neutralize the solution with 0,2 N NaOH solution to a p_H of 5—8 (using bromcresol purple as indicator), dilute to 100 ml., add 0.5 ml. of a 2 p. c. solution of gelatine and titrate with 0.01—0.1 M MFTD (MBT) solution, using rotated platinum electrode and mercury-mercuric iodide half-cell, short-circuited through a microammeter.

The titration curve is L shaped (Fig. 4, p. 332), the lowering of the silver diffusion current follows immediately after the addition of MFTD (MBT) (Fig. 3). The only interfering cations are mercury, gold, and some of the

Table 2

Ag given mg.	Foreign cations given mg.	Complexone added g.	Ag found mg.	Error %
1.00	—	1	0.99	—1.0
1.00	10 Cu	0.1	1.01	+1.0
1.50	10 Cu, 10 Pb, 10 Cd, 10 Bi	0.5	1.48	—1.33
1.50	100 Cu	1	1.50	±0.0
2.00	500 Pb	5	1.99	—0.5
2.00	100 Cu, 100 Pb	2	2.03	+1.5
2.50	10 Zn, 10 Cd, 10 Mn, 10 Ni, 10 Co	5	2.51	+0.4
2.50	50 Cu, 50 Pb, 50 Cd, 50 Bi	5	2.51	+0.4
3.00	100 Fe, 100 Al, 100 Cr	3	3.01	+0.3
4.00	100 Cu, 1000 Pb	10	3.99	—0.25
5.00	500 Pb	5	5.05	+1.0

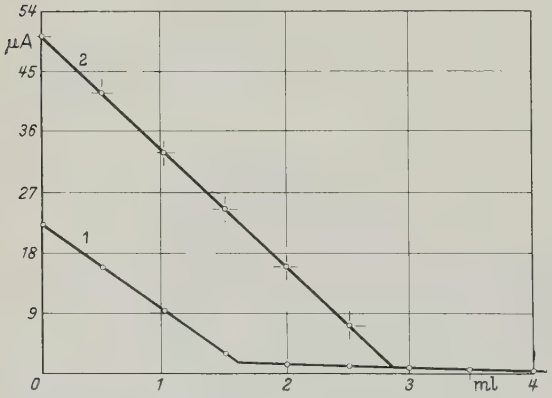

Fig. 4. The amperometric titration of silver. 1,5 mg. Ag titrated with 0.009 M MBT solution (1); 3 mg. Ag titrated with 0.010 M MFTD solution (2) Rotated platinum electrode, mercury-mercuric iodide half-cell, short-circuited through a microammeter. Neutral solutions, 1 g. of complexone added in both cases

platinum metals. The concentration limits of the cations, in the presence of which silver may be determined in this way, are given by the solubility of complexone only. Some of the results are given in the Table 2.

Summary

The previously described[6, 7] gravimetric determinations of silver were used for the potentiometric and amperometric determinations of silver in the presence of interfering cations. The potentiometric titration of silver with MFTD (MBT) is a simple matter, if enough complexone is present, in both ammoniacal and neutral solutions. The amperometric determination of silver with MFTD (MBT) is carried out in neutral solution, containing complexone, with rotated platinum electrode and mercury-mercuric iodide half-cell, short-circuited through a microammeter. The only interfering elements are mercury, gold, and some of the platinum metals.

References

[1] Doležal, J., V. Hencl and V. Simon: Chem. Listy **46**, 267, 272 (1951). — [2] Kalvoda, R., and J. Zýka: Chem. Listy **45**, 83 462 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 65 (1952). — [3] Kolthoff, I. M., and H. A. Laitinen: Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **9**, 922 (1940). — [4] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: Polaro-

graphy, pp. 461, 942. Interscience, New York 1952. — [5] Liberti, A., and E. Cervone: Atti. Acad. naz. Lincei, Cl. Sci. fisiche, mat. natur, Ser 8, 8, 613 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 125 (1952). — [6] Malínek, M.: Chem. Listy **49**, 1400 (1955). — [7] Malínek, M., and B. Řehák: Chem. Listy **50**, 157 (1956). — [8] Přibil, R.: Complexones in chemical Analysis, page 140. Prague 1953 (written in Czech).

M. Malínek, Praha III, Nábřeží legií 51

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Dichrometric Estimation of Phosphite and Hypophosphite Silver Salt Catalysis

By

G. Gopala Rao and K. Bhaskara Rao

(Eingegangen am 19. Dezember 1955)

Phosphite and hypophosphite must be powerful reducing agents in both acid and basic solutions from theoretical considerations. According to Latimer[13] the standard potentials of the reactions involved are given in Table 1. The American convention is followed in assigning the sign to the potential values.

Table 1

Reaction	Potential
1. (a) $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2\,H^+ + 2e^-$	$E^\circ = +0.5$ acid solution
(b) $H_2PO_2^- + 3\,(OH)^- = PO_3^{2-} + 2\,H_2O + 2e^-$	$E_B^\circ = +1.57$ basic solution
2. (a) $H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,H^+ + 2e^-$	$E^\circ = +0.276$ acid solution
(b) $HPO_3^{2-} + 3\,(OH)^- = PO_4^{3-} + 2\,H_2O + 2e^-$	$E_B^\circ = +1.12$ basic solution

Although the oxidation potentials of most oxidising agents are much higher than the values given in the table, hypophosphite and phosphite are only slowly oxidised. Even a powerful oxidant like potassium permanganate (standard redox potential—1.51) oxidises hypophosphite only very slowly. According to Kolthoff[12] the oxidation of hypophosphite to phosphate by potassium permanganate, in 0.05 N sulphuric acid takes 24 hours for completion at the room temperature, while the oxidation of phosphite to phosphate takes 2 hours. Kőszegi[10] and Pound[16] state that the oxidation of hypophosphite is not complete even in 24 hours. Zivy[22] reported the complete oxidation of hypophosphite to phosphate only when it is heated for 25 minutes under reflux in a medium 0.7 N with respect to sulphuric acid and containing a large concentration of manganous sulphate. Even with the use of bromide as catalyst Pound[16] observed that 2—3 hours time is necessary for the completion

of the oxidation of hypophosphite with permanganate. Schwicker[19] found that the reaction is complete in 30 minutes at 50° C only when ammonium molybdate is employed as a catalyst. The oxidation of hypophosphite and phosphite with ceric sulphate (standard redox potential—1.44 in 1 M H_2SO_4) is also difficult to achieve. Complete oxidation is possible only when heated on the hot plate for 30 mts. at 109° to 112° C according to Bhaskara Rao and Gopala Rao[1] or at 93° C for 30 mts. in the presence of silver sulphate catalyst. Gopala Rao and Gowda[5] found that heating for 20 mts. on the boiling water bath in 10 N H_2SO_4 in the presence of silver sulphate catalyst is necessary to accomplish the complete oxidation of hypophosphite to phosphate with sodium vanadate (formal redox potential—1.3 volts in 8 N H_2SO_4). The reaction of hypophosphite with potassium iodate, bromate—bromide, bromine and iodine are also slow[2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 14, 15, 17, 18, 20, 21].

The use of potassium dichromate has not been investigated for the determination of hypophosphite and phosphite. As potassium dichromate is a cheap and readily available primary standard, we have undertaken the present investigation.

Preliminary experiments have shown that the oxidation of hypophosphite or phosphite by dichromate is not quantitatively complete even by heating the mixture in 5.0 N sulphuric acid at temperatures ranging from 93° to 110° C. Hence we resorted to the use of silver sulphate as a catalyst. This catalyst has already been employed by Gopala Rao and Gowda[5] in the oxidation of hypophosphite and phosphite by vanadate and by Bhaskara Rao and Gopala Rao[1] for the oxidation with ceric sulphate.

Experimental

The solutions of potassium dichromate, potassium phosphite, sodium hypophosphite and silver sulphate employed in our investigations have been prepared from Merck's "Pro Analysi" samples. Phosphite and hypophosphite solutions are standardised by Jenkins' and Bruening's[7] bromate method and verified by the cerimetric method reported by us previously. In the present study phosphite or hypophosphite was allowed to react with excess dichromate under different conditions and the unreacted dichromate estimated by titration with standard Mohr's salt solution using diphenylbenzidine as indicator.

Reaction of Phosphite with Potassium Dichromate

The reaction between dichromate and phosphite in acid medium is very slow at the room temperature. Even in the presence of silver sulphate, the reaction is not rapid enough to serve as a basis for the estimation of phosphite. This will be evident from the results recorded in Table 2.

Table 2

Reaction between Dichromate and Phosphite in Acid Medium at the Room Temperature.

10 ml. of about 0.02 M phosphite solution + 10 ml. of about 0.075 N dichromate solution + acid to keep the overall acidity at 2 N + water to make up to 50 ml.

Amount of phosphite taken = 0.1775 millimoles

Time: hours	Amount of phosphite oxidised in millimoles	
	without catalyst	with catalyst: 2 ml. of 5% silver sulphate solution
1	nil	0.0050
3	0.0075	0.0325
6	0.0250	0.0600
12	0.0335	0.0950
24	0.0800	0.1400

It is evident from the Table 2 that phosphite cannot be oxidised completely to phosphate by potassium dichromate at the room temperature. Although silver sulphate catalyses the reaction to some extent it does not enable the reaction to reach completion even in 24 hours. Hence experiments have been carried out at the temperature of the boiling water bath, and the results are recorded in the Table 3.

Table 3. *Reaction between Dichromate and Phosphite at 93° C.*

10 ml. of about 0.02 M phosphite solution + 20 ml. of about 0.05 N dichromate solution + H_2SO_4 to keep the overall acidity at 2 N + water to make up to 5.0 ml. Heated in the boiling water bath for varying times.

Amount of phosphite taken = 0.2080 millimoles

Time of reaction minutes	Amount of phosphite oxidised in millimoles	
	without catalyst	with catalyst: 2 ml. of 5% Ag_2SO_4
15	0.0575	0.1525
30	0.0775	0.1852
40	0.1075	0.2035
50	0.1265	0.2076
60	0.1510	0.2075
90	0.1625	0.2077
120	0.1905	0.2078

It can be seen from the results in Table 3 that the oxidation of phosphite to phosphate by dichromate is completed in about 50 minutes at the temperature of the boiling water bath in the presence of silver sulphate catalyst. In the absence of the catalyst the reaction is not completed even in two hours. The useful catalytic effect of silver sulphate is thus evident. We have noted that the relative proportion of dichromate and phosphite has a considerable effect on the speed of reaction. Hence experiments have been carried to find out the optimum proportion of dichromate to be added. The results are given in Table 4.

Table 4. *Effect of Variation of Dichromate Concentration.*
X ml. of about 0.05 N dichromate + Y ml. of about 0.02 M phosphite + acid to keep the overall acidity at 2 N + 2 ml. of 5 percent silver sulphate + water to make up to 50 ml. — Heated on the boiling water bath for 60 mts.

Amount of phosphite taken in millimoles	Amount of dichromate added in milli Eqts	Amount of phosphite oxidised in millimoles
0.2078	0.5140	0.1850
0.2078	0.7710	0.2005
0.2078	1.0280	0.2075
0.1039	0.2570	0.0975
0.1039	0.5140	0.1036
0.1039	0.5140	0.1036
0.4156	1.0280	0.3975
0.4156	2.0560	0.4150

It is evident from the results of the Table 4 that the oxidation of phosphite to phosphate by dichromate is quantitatively completed at the temperature of boiling waterbath in presence of silver sulphate catalyst in about one hour, only when the dichromate is present at a stoichiometric concentration twice in excess of the phosphite taken. Further, we have carried out experiments to see the effect of variation in the concentration of the silver sulphate catalyst and found that 2 ml. of 5% silver sulphate is the minimum amount required. Varying the concentration of sulphuric acid from 2 to 5 N has been found to be without any effect on the time required for the reaction. A large number of determinations of phosphite have been done under the optimum conditions prescribed and some typical results are given in Table 5.

Table 5. *Dichrometric Estimation of Phosphite with Silver Sulphate as Catalyst*

Amount of phosphite taken in millimoles	Amount of phosphite found in millimoles
0.0520	0.0518
0.1040	0.1036
0.2080	0.2075
0.3120	0.3120
0.3640	0.3632
0.4160	0.4152

Determination of Hypophosphite

Like phosphite, hypophosphite also reacts with dichromate very slowly. This is evident from the results of our experiments conducted at the room temperature and recorded in Table 6.

Even the silver catalysed reaction is not rapid enough to reach quantitative completion at the room temperature. Hence experiments have been conducted at the temperature of the boiling water bath and the results are recorded in Table 7.

From the results in Table 7, it is evident that hypophosphite is quantitatively oxidised to phosphate by potassium dichromate in

Table 6. *Reaction between Dichromate and Hypophosphite at 28°* C.
10 ml. of about 0.01 M hypophosphite + 20 ml. of about 0.05 N dichromate + H_2SO_4 to keep the overall acidity at 2 N + water to make upto 50 ml.
Amount of hypophosphite taken = 0.0902 millimoles

Time of reaction in hours	Amount of hypophosphite oxidised in millimoles	
	without catalyst	With catalyst: 2 ml. of 5 percent Ag_2SO_4
1	0.0024	0.0324
3	0.0108	0.0408
6	0.0156	0.0504
12	0.0228	0.0588
24	0.0480	0.0756

Table 7. *Reaction between Dichromate and Hypophosphite at the Temperature of the boiling Water Bath.*
10 ml. of about 0.01 M hypophosphite + 20 ml. of about 0.05 N dichromate + H_2SO_4 to keep the overall acidity at 2 N + water to make upto 50 ml. — heated on boiling water bath for varying times.
Amount of hypophosphite taken = 0.1034 millimoles.

Time of reaction in minutes	Amount of hypophosphite oxidised in millimoles	
	without catalyst	with catalyst: 2 ml. of 5 percent Ag_2SO_4
15	0.0520	0.0864
30	0.0588	0.0966
40	0.0672	0.1014
50	0.0704	0.1032
60	0.0738	0.1030
90	0.0804	0.1031
120	0.0948	0.1032

Table 8. *Effect of Variation of Dichromate Concentration.*
X ml. of about 0.01 M hypophosphite + Y ml. of about 0.05 N dichromate + H_2SO_4 to keep the overall acidity at 2 N + 2 ml. of 5 percent silver sulphate + water to make up to 50 ml. — Heated on the boiling water bath for 60 minutes.

Amount of hypophosphite taken in millimoles	Amount of dichromate added in milli Eqts.	Amount of hypophosphate oxidised in millimoles
0.0517	0.2560	0.0445
0.0515	0.5120	0.0516
0.1034	0.5120	0.0840
0.1034	0.7680	0.0924
0.1034	1.0240	0.1032
0.2068	1.0240	0.1650
0.2068	2.0480	0.2065

presence of silver sulphate catalyst in about 50 minutes at the temperature of boiling water bath; whereas in the absence of the catalyst the reaction is not complete, even in two hours. Hence the need for the silver

sulphate catalyst becomes evident. We have also carried out some experiments to determine the effect of the variation of the dichromate. The results are given in Table 8 (p. 337).

It can be seen from the results in Table 8 that, just as in the case of phosphite, the oxidation of hypophosphite by dichromate is not complete quantitatively even in the presence of the silver sulphate (at the temperature of boiling water bath) in about 60 minutes, unless the dichromate is taken twice in excess of the hypophosphite taken. Experiments have shown us that the minimum amount of catalyst required corresponds to about 2 ml. of 5% silver sulphate for 50 ml. of the reaction mixture. A large number of determinations of hypophosphite have been carried out by this catalysed dichromate method and some typical results are recorded in Table 9.

Table 9. *Dichrometric Estimation of Hypophosphite with Silver Sulphate as Catalyst*

Amount of hypophosphite taken in millimoles	Amount of hypophosphite found in millimoles
0.0259	0.0256
0.0518	0.0514
0.1036	0.1032
0.1295	0.1290
0.1554	0.1550
0.2072	0.2065

Summary

1. It has now been shown that it is possible to determine accurately phosphite and hypophosphite with potassium dichromate. The method consists in heating the hypophosphite or phosphite with a known excess of dichromate in 2 N sulphuric acid with 2 ml. (per 50 ml. of reaction mixture) of 5% silver sulphate as a catalyst on the boiling water bath for one hour; and estimating the unreacted dichromate with a standard solution of ferrous ammonium sulphate.

2. The method has the advantage that potassium dichromate is by itself an excellent primary standard.

References

[1] Bhaskara Rao, K., and G. Gopala Rao: Z. analyt. Chem. **147**, 274, 279 (1955). — [2] Bond, H. R.: J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 712 (1939). — [3] Brukl, A., and M. Behr: Z. analyt. Chem. **64**, 23 (1924). — [4] Čihalík, J. et al.: Československ. Farmac. **2**, 8 (1953). — [5] Gopala Rao, G., and H. S. Gowda: Z. analyt. Chem. **146**, 167 (1955). — [6] Hovorka, V.: Chem. Listy **26**, 19 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 280 (1934). — [7] Jenkins, G. L., and C. F. Bruening: J. Amer. pharmac. Assoc. **25**, 19 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **112**, 132 (1938). — [8] Jones, R. T., and E. H. Swift: Analyt. Chemistry **25**, 1272 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 66 (1955). — [9] Kamecki, J.: Wiadomości farmac. **64**, 593 (1937). — [10] Kőszegi, D.: Z. analyt. Chem. **68**, 216 (1926). — [11] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **53**, 913 (1916). — [12] Kolthoff, I. M.: Z. analyt. Chem. **69**, 36 (1926). — [13] Latimer, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions; Prentice Hall Inc. (1952). — [14] Manchot, W., and F. Steinhäuser: Z. anorg. allg. Chem. **138**, 304 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 177 (1925). — [15] Moerk, F.: Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health **61**, 326 (1889). — [16] Pound, J. R.: J. chem. Soc. (London)

1942, 307. — [17] Raquet, D., and P. Pinte: J. Pharmac. Chim. **18**, 5 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 273 (1934). — [18] Rupp, E., and Kroll: Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharmac. Ges. **249**, 493 (1911); cf. Z. analyt. Chem. **55**, 310 (1916). — [19] Schwicker, A.: Z. analyt. Chem. **110**, 161 (1937). — [20] Wingler, A.: Z. analyt. Chem. **62**, 335 (1923). — [21] Wolf, L., and W. J. Jung: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 347 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 277 (1934). — [22] Zivy, L.: Bull. Soc. chim. France **39**, 496 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **70**, 359 (1927).

Prof. G. Gopala Rao, Head of the Chemistry Department, Andhra University, Waltair (India)

National Research Council, Dokki, Cairo (Ägypten)

Über einen neuen, hochselektiven Nachweis von Zirkonium mittels Brenzcatechinvioletts in Gegenwart von Komplexon

Von

H. Flaschka und F. Sadek

(Eingegangen am 11. Januar 1956)

Brenzcatechinviolett (nachfolgend als Bcv. abgekürzt) wurde von Malát u. Mitarb.[2,5] als metallspezifischer Indicator in die Komplexometrie eingeführt. Sein hauptsächlicher Vorteil lag bisher in der Verwendung zur hochselektiven Titration von Wismut und Thorium in saurem Medium. Die Bestimmung dieser beiden Metalle wird nur durch ganz wenig andere Metalle gestört, darunter auch Zirkonium. Dieses bildet mit Bcv. einen Chelatkomplex, der stabiler ist, als das Zirkoniumkomplexonat, so daß die Titration anderer Metalle durch Blockieren des Indicators unmöglich wird[1,4]. Dieses Verhalten eröffnet jedoch die Möglichkeit einen empfindlichen und nahezu spezifischen Nachweis für Zirkonium auszuarbeiten, da Störungen durch andere Metalle mittels Komplexons ausgeschaltet werden können. Im nachstehenden wird über die Ergebnisse von Untersuchungen in dieser Richtung Mitteilung gemacht. Versuche, die Reaktion zu einer photometrischen Zirkoniumbestimmung auszuwerten, sind im Gange; es wird gegebenenfalls später darüber berichtet werden.

Als günstigste Bedingung zur Entwicklung der Blaufärbung des Zirkon-Bcv.-Komplexes hat sich ein p_H-Bereich von etwa 4—6,5 erwiesen (in Gegenwart von Komplexon), was mittels Acetatpufferung unschwer einzustellen ist. Unterhalb 4 ist die Farbe des Komplexes Rot bis Violett. Oberhalb 6,5 ist der Zirkonkomplex zwar ebenfalls blau, aber auch das freie, gelbe Bcv. beginnt sich zu verfärben; es wird bei 7 graustichig, bei 7,5 blaugrau und bei 8 blauviolett. Die p_H-Grenzen für den Farbwechsel

Rot-Violett-Blau des Zr-Bcv.-Komplexes sind in Gegenwart von Komplexon und ohne dieses etwas verschieden, was unter Umständen auf eine Änderung des Hydrolysengrades hinweisen mag (vgl. hierzu[3]). Der p_H-Bereich um 5 ist sehr günstig. Einmal hat der Acetatpuffer in dieser Region eine sehr hohe Kapazität. Zum anderen sind alle anderen Metallkomplexonate hinreichend stabil, um unwirksam zu sein; die Erdalkalien und Mangan hingegen binden so schwach, daß sie für die Bemessung der Komplexonzugabe nicht in Betracht gezogen werden müssen.

Die Wirkung wechselnder Mengen von Komplexon auf die Intensität der Färbung bei gleichbleibender Zirkoniumkonzentration ist interessant. In Anwesenheit ungefähr äquivalenter Komplexonmengen ist die Farbe (insbesondere bei höheren Zirkoniumgehalten) wesentlich stärker als in komplexonfreien Lösungen. Ohne Komplexon kommt es zu einer Niederschlagsbildung durch Hydrolyse und nur die Oberfläche der Teilchen wird angefärbt. In Gegenwart von Komplexon jedoch ist die Niederschlagsbildung ausgeschlossen. Die in langsamer Reaktionsfolge ablaufende Bildung des blauen Zr-Bcv.-Komplexes kann ungestört vor sich gehen, ohne daß ein Teil des Zirkoniums der Reaktion durch Fällung entzogen wird. Die Färbung der Lösung ist demnach intensiver.

Größerer Überschuß an Komplexon verschiebt jedoch das Gleichgewicht zuungunsten des Bcv.-Komplexes, da der Unterschied in den Stabilitäten der beiden Zirkonkomplexe doch nicht hinreichend groß ist, um eine Wirkung des Komplexons völlig auszuschließen.

Ferner kann festgestellt werden, daß in Gegenwart konstanter Komplexonkonzentration bei steigenden Mengen von solchen Fremdmetallen, die sehr stabile Komplexonate bilden, ein Anstieg der Empfindlichkeit zu verzeichnen ist, da das Maskierungsmittel nunmehr von den betreffenden Metallen stärker beansprucht wird. Dies ist für die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Zahlen ohne Bedeutung, soll aber berücksichtigt werden, wenn man aus der Intensität der Blaufärbung grob quantitative Rückschlüsse auf den Zirkoniumgehalt ziehen will.

In Abwesenheit von Komplexon gibt 1 Tr. $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ m Zr-Lösung eine deutliche Blaufärbung. In Gegenwart von 5 Tr. 5%iger Komplexonlösung ist jedoch 1 Tr. 10^{-4} m Zr-Lösung bereits die Grenze, einen sicheren Nachweis zu führen. Dies stellt aber immerhin noch eine Nachweisgrenze von 0,3 μg dar, wobei die Minderung der Empfindlichkeit durch den Gewinn der Möglichkeit, den Nachweis in Gegenwart eines bis zu 1000fach molaren Überschusses nahezu aller Metall-Ionen führen zu können, reichlich wettgemacht wird.

Lösungen und Reagentien. Eine 10^{-3} m Zirkoniumlösung wurde hergestellt durch Lösen von 0,322 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ in 100 ml 10%iger Salzsäure. Durch Verdünnen dieser Stammlösung mit Säure der angegebenen Konzentration wurden Lösungen geringerer Gehalte bereitet. Weiter werden benötigt: 5%ige KomplexonIII-

lösung in Wasser, kalt gesättigte Natriumacetatlösung in Wasser, 0,05%ige Brenzcatechinviolettlösung in Wasser. Die Metallsalze waren in p.a.-Reinheit und wurden meist als 0,1 m Lösungen der Nitrate, Sulfate oder Chloride verwendet.

Arbeitsmethodik. In die Höhlungen weißer Porzellantüpfelplatten wurde je 1 Tr. der Zirkonlösungen verschiedener Konzentrationen gebracht. Dann wurden bis zu 5 Tr. 0,1 m Lösungen von Fremdmetallen und 5 Tr. 5%iger Komplexonlösung sowie 1 Tr. Acetatlösung zugesetzt und gut durchgemischt. Nach 1—2 min gab man 1 Tr. Bcv.-Reagens zu und mischte erneut gut durch. Die Begutachtung der Reaktion erfolgte nach 3—4 min.

Die erste Wartezeit ist einzuhalten, um auch langsam reagierenden Metallen Gelegenheit zu geben, voll ins Komplexonat einzugehen. Die zweite Wartezeit ist nötig, um dem gleichfalls sehr träge reagierenden Zirkonium ausreichend Zeit zu bieten vom Komplexon zum Bcv. überzuwechseln!

Die Reihenfolge der Reagenszugabe ist unbedingt einzuhalten. Andernfalls wird z. B. in Gegenwart von Molybdat oder Vanadat der Farbstoff oxydiert und die dann resultierende Blaufärbung bleibt auch in Abwesenheit von Zirkonium nach Abpuffern und Komplexonzugabe bestehen.

Als Blindprobe verwendete man eine Lösung, die ganz gleich zubereitet wurde, jedoch an Stelle der Probe die entsprechende Menge Wasser und 1 Tr. 10%ige Salzsäure enthielt.

Der p_H-Wert sollte mittels p_H-Papier überprüft werden und ist nötigenfalls zu korrigieren.

Diese Methode kann bei ungefärbten Lösungen angewandt werden. Enthält die Probe jedoch gefärbte Ionen, so wird die Empfindlichkeit durch die Farbe der Metall-Ionen oder ihrer Komplexonate unter Umständen stark herabgesetzt. Diese Störung läßt sich jedoch in fast allen Fällen durch einen einfachen Trick beheben. Man setzt zwei Tropfen der Probe in der oben beschriebenen Art an. Nach Entwicklung der Blaufärbung, die allenfalls durch die Fremdfarbe unterdrückt sein kann, setzt man zu einer der beiden Mischungen ein Kriställchen Natriumfluorid und rührt gut um. Hierdurch wird das Zirkonium aus allen Bindungen gelöst und in den farblosen Fluoridkomplex übergeführt. Ein deutliches Aufhellen der so zur Blindprobe gemachten Mischung tritt ein und gestattet einen klaren Vergleich mit der unfluorierten Flüssigkeit.

Ergebnisse

Die Empfindlichkeit der Reaktion in Abwesenheit von Komplexon beträgt 0,06 [A] 0,03; pD = 5,7.

In Gegenwart von 5 Tr. 5%iger KomplexonIII-lösung (etwas stärker als 0,1 m und somit zur Ausschaltung von 5 Tr. 0,1 m Fremdmetalllösung = 15 millimol voll ausreichend) sind die entsprechenden Zahlen 0,6 [A] 0,03; pD = 4,7.

Neben einigen Fremdmetallen steigt die Empfindlichkeit auf pD = 5 an (Ausschaltung der Komplexonwirkung, siehe oben).

Ohne Einwirkung auf ein pD = 4,7 sind bis zu einer Grenzkonzentration von 1:1000 die nachstehend angeführten Metalle: NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, UO_2, Fe^{III}, Al, Ti, Ce^{III}, La, Y*, Pb, Bi, Sn^{II}, As^{III}, V, W, Mo, Ag, Tl.

In und Ga wurden nur bis zu einer Grenzkonzentration 1:200 geprüft. Der pD-Wert war unbeeinflußt 4,7. Bei In tritt eine ganz leichte aber nicht störende rötliche Färbung auf.

Bei gefärbten Lösungen wurde mit der fluorierten Blindprobe gearbeitet. Alkali- und Erdalkalimetalle sind über die angeführte Grenze hinaus auch ohne Komplexonzusatz wirkungslos. Die Menge an anderen Fremdmetallen kann ohne weiteres gesteigert werden, nur ist dann auch der Komplexonzusatz entsprechend zu erhöhen. Mit einer allfälligen Abweichung von der angegebenen Empfindlichkeit ist dann natürlich zu rechnen. Doch ist ein Verhältnis 1:1000 für alle praktisch vorkommenden Fälle einer qualitativen Tüpfelanalyse (wenn es sich nicht um Spurennachweise handelt) als ausreichend zu erachten.

Metalle bei denen Besonderheiten auftreten

Cr^{III}-Salze in violetter Form haben so starke Eigenfarbe, daß auch die Vergleiche mit fluorhaltigen Blindproben eine Minderung der Empfindlichkeit geben. Das Mischungsverhältnis 1:200 senkt auf pD = 4,4, 1:300 auf 3,8. Bei 1:400 ist der Nachweis schon sehr unsicher und bei höheren Verhältnissen deckt die Chromfärbung völlig. Es ist zu beachten, daß die Probe graue Tönung zeigt, während die mit Natriumfluorid behandelte Blindprobe blau mit gelblichem Stich wird.

Eine Verbesserung der Verhältnisse kann durch Überführung des Chroms in Chromat erzielt werden, welches etwas weniger stört. Die Abscheidung von Chrom ist nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren einfach durchzuführen.

Ag stört den Nachweis nicht, wenn in halogenfreier Lösung gearbeitet wird. Ein Niederschlag von AgCl usw. soll jedoch abfiltriert werden, da er unter Lichteinwirkung violett wird und stört.

Hg^{II} stört nicht; es ist jedoch zu bemerken, daß die Färbung des Zr-Bcv.-Komplexes nach einiger Zeit (etwa 10 min) beginnt auszubleichen, auch wenn man mittels Kaliumjodid das Quecksilber in den stabilen Jodokomplex überführt.

Hg^{I} wird durch Komplexon reduziert. Als Kalomel gefälltes Quecksilber(I)-Ion stört jedoch nicht, auch wenn der Niederschlag nicht abfiltriert wird.

* Von den Seltenen Erden standen nur die oben genannten zu Verfügung doch ist kaum anzunehmen, daß andere den Nachweis stören werden.

As^{V} mindert die Empfindlichkeit kaum, doch sind die Farben durchweg blasser, was vielleicht mit der Bildung von Zirkoniumarsenat zusammenhängen mag.

Th. In Gegenart von Komplexon und Th ist eine Lösung von Bcv. bei p_H 2 rein gelb. Bei etwa p_H 4 tritt jedoch ein rötlicher Farbton auf, der mit dem Blau des Zirkonkomplexes konkurriert. Der Nachweis des Zirkoniums soll daher nur dann als eindeutig gelten, wenn eine kräftige Violettfärbung auftritt. Die rötliche, durch das Thorium verursachte Färbung kann auch durch Zugabe von etwas Essigsäure vermindert werden. Allerdings bleicht hierbei auch die Zirkoniumfarbe bis zu einem gewissen Grad aus. Unter diesen Umständen ist bei Anwesenheit von Th im Verhältnis 1:200 die Empfindlichkeit pD nur mehr 3,8. Man kann jedoch durch Zugabe von Thoriumkomplexonat zur Blindprobe dort ebenfalls eine rote Färbung erzeugen und hierdurch bessere Bedingungen schaffen. Allerdings ist dann die Ausschaltung störender Farben anderer Metalle durch Fluorid-Ionenzugabe nicht mehr durchführbar, da in der Blindprobe auch das Thorium durch F^- maskiert wird.

Ce^{IV} stört unter allen Umständen, da es den Indicator oxydiert. Es besteht jedoch keine Schwierigkeit, das Cer durch etwas Ascorbinsäure, deren Überschuß oder Oxydationsprodukte nicht stören, in die harmlose niederwertige Stufe überzuführen.

Sb^{V} bildet kein Komplexonat und fällt unter den Reaktionsbedingungen aus. Solange der p_H-Wert nicht unter 5 absinkt, stört der Niederschlag nicht. Bei höheren Antimongehalten bläuen jedoch in Gegenwart des Niederschlages alle Lösungen nach 10—15 min an. Die Entfernung des Niederschlages ist daher bei niederen Zirkoniumgehalten anzuraten.

Sb^{III} bildet in dem p_H-Bereich der Reaktion ein Komplexonat. Mit steigendem p_H-Wert der Lösung tritt jedoch in erhöhtem Maße eine Rotfärbung auf. Diese wird nach Fluoridzugabe besonders ausgeprägt. Die Überführung in Sb^{V} ist jedoch unschwer zu bewerkstelligen und beseitigt die Schwierigkeiten. Bezüglich der Entfernung von Sb^{III} siehe unten.

Sn^{IV} bildet ebenfalls kein Komplexonat und fällt aus. Da Zinn meist schon beim Aufschluß der Probe entfernt wird, bedeutet dies keine große Benachteiligung. Außerdem ist Zinn leicht zu entfernen (siehe unten).

Fe^{II} kommt in Analysen praktisch nicht vor. In Gegenwart von Komplexon wird es bereits durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert.

Edelmetalle wie Au, Pt, Pd usw. standen nicht zur Verfügung. Ihre allenfalls nötige Abtrennung kann jedoch durch Anwendung von Reduktionsmitteln unschwer rasch und klar durchgeführt werden.

Abtrennung einiger Metalle

Metalle, die keine stabilen Komplexonate bilden und in größerer Menge stören, wie die oben genannten Sb^{III} und Sn^{IV} können nach der unten angeführten Methode leicht entfernt werden. Auch Be, Ti und UO_2 werden hierbei entfernt. Chrom bildet nur nach längerem Kochen ein Komplexonat und geht daher ebenfalls in den Niederschlag. Zur Abtrennung verfährt man wie folgt.

Die saure Probelösung wird mit Komplexon versetzt und die Fällung durch tropfenweise Zugabe von verd. Ammoniak erzielt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert. Im Dekantat führt man nach Ansäuern den Nachweis in gewohnter Art durch. Zur leichteren Abscheidung des Niederschlages kann es manchmal angebracht sein, etwas Beryllium zuzusetzen.

Bei dieser Methode ist allerdings zu bedenken, daß in ammoniakalischem Medium höherwertige Metalle durch Erdalkalien aus den Komplexonat verdrängt werden, wovon auch Zirkonium betroffen werden kann. Es ist also dafür zu sorgen, daß in diesem Falle die zugegebene Komplexonmenge zur vollen Bindung auch der Erdalkalien ausreicht.

So ließen sich z. B. in einer Mischung von 2 Tr. $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ m (bzw. $5 \cdot 10^{-4}$) Zirkoniumlösung und 5 Tr. 0,1 m Sn^{IV}- (bzw. Sb^{III})-Lösung, die ferner 5 Tr. Komplexon und 5 Tr. Wasser enthielten, nach Fällung und Entfernen des Niederschlages die Nachweise einwandfrei führen.

Anionen

Cl^-, J^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2}, PO_4^{3-} sowie ClO_4^- stören nicht in den Konzentrationen, wie sie im Laufe eines Analysenganges vorkommen. Komplexbildende Anionen wie Oxalat, Tartrat, Citrat usw. verhindern den Nachweis. Ebenso stört anwesendes Fluorid durch Komplexbildung. Diese Störung kann aber durch Zugabe von Berylliumsulfatlösung ausgeschaltet werden.

Zusammenfassung

In Gegenwart von Komplexon tritt durch Bildung eines gefärbten Komplexes zwischen Zirkonium und dem Reagens Brenzcatechinviolett eine tiefblaue Färbung auf. Nahezu alle störenden Ionen werden durch Komplexon maskiert. Nur Sb^{III} und Sn^{IV} sind abzutrennen, was in Gegenwart von Komplexon mit Ammoniak leicht vor sich geht. Die Empfindlichkeit wird durch die meisten Kationen bis zu Grenzkonzentrationen 1:1000 nicht beeinflußt und beträgt 0,6 [A] 0,03, pD = 4,7. Komplexbildende Anionen stören. Die Störung durch Fluorid-Ion kann jedoch mittels Berylliumzugabe ausgeschaltet werden.

Den Firmen Riedel-de Haën, Seelze/Hann., und B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, danken wir herzlichst für die Überlassung von Chemikalien.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **149**, 345 (1956). — [2] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [3] Musil, A., u. M. Theiss: diese Z. **144**, 427 (1955). — [4] Schwarzenbach, G.: ‚Die komplexometrische Titration.' Stuttgart: F. Encke 1955. — [5] Suk, V., M. Malát u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954); vgl. diese Z. **145**, 215 (1955).

Doz. Dr. H. Flaschka, National Research Council, Sh. al Tahrir, Dokki-Cairo, Ägypten

---

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen

II. Mitteilung

4-Tolylthiosemicarbazid

Von

M. Tišler

(Eingegangen am 11. Januar 1956)

In einer früheren Abhandlung[6] wurde 4-Phenylthiosemicarbazid als Reagens zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen empfohlen. 4-p-Tolylthiosemicarbazid wurde zwar schon von Bost u. Smith[2] als Reagens auf Ketone vorgeschlagen, jedoch wurden nur Derivate folgender Ketone hergestellt: Acetylaceton, Acetessigester, Acetophenon, Aceton, Benzil, Benzophenon, Benzoylaceton, Benzoin, Cyclohexanon, Carvon und Methyläthylketon. Derivate einiger Aldehyde wurden auch als Intermediate bei den Synthesen der Thiodiazine und verwandter Verbindungen beschrieben[1,4].

Wie 4-Phenylthiosemicarbazid reagiert auch 4-p-Tolylthiosemicarbazid sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen unter Abscheidung gut kristallisierter und schwerlöslicher Derivate. Das Reagens wurde dargestellt[2], indem man s-Di-p-tolylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid zu p-Tolylisothiocyanat umsetzte, welches weiter mit 50% wäßriger Lösung von Hydrazinhydrat in fast quantitativer Ausbeute das Reagens liefert[5]. Beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man die Base mit dem Schmp. 138° C. (Guha u. Ray[5] führen zwar Schmp. 177° C an, jedoch wurde von Busch u. Ulmer[3] Schmp. 134—135° C und von Bost u. Smith[2] Schmp. 137° C angegeben.)

4-p-Tolylthiosemicarbazone wurden auf folgende Weise hergestellt: Zu 0,0025 Mol Aldehyd oder Keton in 7—10 ml 96%igem Äthylalkohol setzte man 0,0025 Mole 4-p-Tolylthiosemicarbazid und erwärmte unter

Rückfluß im Wasserbade bis zur Abscheidung des schwerlöslichen Derivates. In allgemeinem genügen 5—10 min, nur bei Ketonen ist eine längere Zeit erforderlich. Die erhaltenen Produkte werden aus Äthylalkohol, oder wenn sie in diesem schwerlöslich sind, unter Zusatz von kleinen Mengen Dioxan umkristallisiert.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengestellt. Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des KOFLERschen Heizmikroskops bestimmt.

Tabelle 1

Verwendeter Aldehyd, Keton	Schmp. (° C) des 4-p-Tolylthiosemicarbazons	Brutto Formel	Schwefelgehalt	
			Gef. %	Ber. %
Benzaldehyd	168,5 [a]	$C_{15}H_{15}N_3S$	12,22	12,18
Salicylaldehyd	190	$C_{15}H_{15}ON_3S$	11,32	11,24
Anisaldehyd	189—190 [b]	$C_{16}H_{17}ON_3S$	10,82	10,71
Vanillin	182—83	$C_{16}H_{17}O_2N_3S$	10,19	10,17
Piperonal	202—03	$C_{16}H_{15}O_2N_3S$	10,20	10,23
Zimtaldehyd	180 [b]	$C_{17}H_{17}N_3S$	11,23	11,11
p-Amino-benzaldehyd	173	$C_{15}H_{16}N_4S$	11,42	11,27
p-Acetylamino-benzaldehyd	212 [b]	$C_{17}H_{18}ON_4S$	10,00	9,82
p-Dimethylamino-benzaldehyd	203	$C_{17}H_{20}N_4S$	10,20	10,26
o-Chlor-benzaldehyd	201—02	$C_{15}H_{14}N_3SCl$	10,71	10,55
m-Chlor-benzaldehyd	207 [b]	$C_{15}H_{14}N_3SCl$	10,63	10,55
p-Brom-benzaldehyd	158—160 [c]	$C_{15}H_{14}N_3SBr$	9,44	9,21
o-Nitro-benzaldehyd	204—05	$C_{15}H_{14}O_2N_4S$	10,25	10,20
m-Nitro-benzaldehyd	218—20 [b]	$C_{15}H_{14}O_2N_4S$	10,18	10,20
p-Nitro-benzaldehyd	209—10 [b,d]	$C_{15}H_{14}O_2N_4S$	10,31	10,20
2-Oxy-1-naphtaldehyd	208—10	$C_{19}H_{17}ON_3S$	9,78	9,56
Furfurol	162	$C_{13}H_{13}ON_3S$	12,50	12,36
Cyclopentanon	137	$C_{13}H_{17}N_3S$	13,01	12,96
Cyclohexanon	124 [e]	$C_{14}H_{19}N_3S$	12,20	12,27
Benzalaceton	139	$C_{18}H_{19}N_3S$	10,49	10,36
p-Chlor-acetophenon	164—65	$C_{16}H_{16}N_3SCl$	10,17	10,09

a) Lit.[4] führt Schmp. 165° C an;
b) Umkristallisiert aus Äthylalkohol unter Zusatz von kleinen Mengen Dioxan;
c) Schmp. nicht scharf wegen langsamer Zersetzung;
d) Lit.[4] führt Schmp. 201—02° C an;
e) Lit.[2] führt Schmp. 125° C an.

Ein ziemlicher Unterschied wurde beim Schmp. des Zimtaldehyd-4-p-tolylthiosemicarbazons beobachtet. BOSE u. CHAUDHURY[1] haben dieses aus den Komponenten in Eisessig synthetisiert und führen Schmp. 194° C

an. Bei Wiederholung dieses Versuches unter gleichen Bedingungen wurde jedoch nur das Derivat mit dem Schmelp. 180° C erhalten, welcher identisch mit dem oben aus Komponenten und Äthylalkohol als Lösungsmittel synthetisierten Derivat war. Die Frage der Struktur des obengenannten Produktes mit dem Schmp. 194° C ist noch offen.

Literatur

[1] Bose, P. K., and D. R. Chaudhury: Quart. J. Ind. chem. Soc. **4**, 84 (1927). — [2] Bost, R. W., and W. F. Smith: J. Amer. chem. Soc. **53**, 652 (1931). — [3] Busch, M., und T. Ulmer: Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 1714 (1902). — [4] De, S. C., and S. K. Roy-Choudhury: J. Ind. chem. Soc. **5**, 269 (1928). — [5] Guha, P. C., and H. P. Ray: J. Amer. chem. Soc. **47**, 385 (1925). — [6] Tišler, M.: diese Z. **149**, 164 (1956).

Dr.-Ing. M. Tišler, Institut für organische Chemie der Universität, Ljubljana, Murnikova 3 (Jugoslawien)

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part IV

Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-7-di-(4-Sulphonaphthyl azo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid (di-SNADNS)

By

Sachindra Kumar Datta

With 4 figures in the text

(Eingegangen am 16. Januar 1956)

Chromotropic acid has long been used as an important colour-forming reagent for the colorimetric determination of a number of metals like, chromium, iron, titanium and uranium[9, 13, 16, 17, 25, 26] and in fluorescence volumetric analysis[12] of titanium, chromium, silver and iron and also in ultra-violet absorption analysis of boric acid[1]. Mention is found about a large number of azo dyes of chromotropic acid in the patent and other literature,[5, 10, 15, 20, 21, 24] of these again some dyes have exhibited suitable application in inorganic analysis. Chromotrope-2 R (1,8-dihydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalene disulphonic acid), for example, forms a coloured lake with chromium which is a true inner complex salt[19]. Chromotrope-10 B is another colour-forming compound with chromium and is obtained by coupling chromotropic acid with diazotised α-naphthylamine[2]. Chromotropic blue (p-diethyl aminophenyl azo chromotropic acid) reacts with cerium, calcium, magnesium and also with copper,

nickel and cobalt ions to produce coloured solutions[22]. Chromotrope-B is p-nitro phenyl azo-1,8-dihydroxy naphthalene 3,6-disulphonic acid and has been used in concentrated H_2SO_4 solution in the spectrophotometric determination of boron[3] at 620 mμ. KUZNECOV[14] employed a number of azo dyes from chromotropic acid in the colorimetric determination of metals like lithium, calcium, magnesium, copper and aluminium. 4-Hydroxy-phenyl azo-7-(1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid) for example, gives a brownish pink colour with lithium, blue red colour with calcium and with magnesium a blue colour. (4′-Hydroxy-3′-5′-disulpho-2-arseno-biphenyl)-azo-7-(1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid) produces same colour reactions with lithium, calcium and magnesium as the former dye. Another azo compound (4-nitro-2-arsenophenyl)-azo-7-(1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene disulphonic acid) colours lithium blue, calcium pink und magnesium blue-violet. The corresponding 4-nitro-2-sulpho compound gives blue-violet colour with lithium and red-violet colour with calcium and magnesium. The dye obtained by coupling chromotropic acid with 3-3′-dimethoxy-4-4′-diamino-biphenyl and 1-amino-8-hydroxy-3,6-disulphonic acid produces a bright blue copper complex. 4-5 dihydroxy-3-(o-sulpho phenyl azo)-2,7-naphthalene disulphonic acid and its p-amino-phenyl azo analogue form with aluminium red-violet and blue colouration respectively. KULBERG, showed colour changes for the metals, magnesium, calcium, cadmium, copper, bismuth with 3, 4, 5, 2, 7-(p-nitro phenyl azo)-dihydroxy naphthalene disulphonic acid. This dye produces lilac red-blue colour with magnesium upto 3 μg of the metal per ml. of solution. Recently methods have been developed by BANERJEE[4] for the spectrophotometric determination of microgram amounts of thorium and zirconium with 2-(p-sulpho phenyl azo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid. Thorium forms a blue-violet complex with this dye detectable upto 0.04 μg in 25 ml volume at 580 mμ. A new azo dye: 2,7-di-(4-sulpho naphthyl-azo)-1,8-dihydroxy naphthalene 3,6-disulphonic acid (di-SNADNS[6]) has been prepared by the author by coupling chromotropic acid with diazotised naphthionic acid and used in the volumetric determination of thorium and fluorine[7]. The present paper deals with the spectrophotometric determination of thorium with this dye. Thorium forms a bluish-violet complex with the dye, which itself is coloured pink, in acid medium. The complex exhibits an absorption maximum at a wave length of 640 mμ.

Experimental

Apparatus and Reagents

A Beckman quartz spectrophotometer, Model DU, with 1.00 cm. corex absorption cells, was used for the spectrophotometric measurements. All measurements were carried out at maximum sensitivity of the instrument. A Muirhead p_H-meter was used to determine the p_H of the solutions.

The dye di-SNADNS was prepared according to the method embodied in part I of this series[6]. A 0.1 p. c. solution of the dye (sodium salt) in water was used in forming the thorium complex to obtain the absorption curves.

A stock solution of thorium nitrate was prepared from Merck's thorium nitrate tetrahydrate (A.R.) and standardised gravimetrically by phenyl acetic acid[8]. Stock solutions of other metals were prepared from their soluble A.R. salts and their metal contents determined by standard methods.

Buffer solutions were prepared by mixing different quantities of N hydrochloric acid with N sodium acetate.

Absorption Curves

The spectral absorption values of a water solution of the dye (R, Fig. 1, p. 350) and of a similar solution containing thorium (T, Fig. 1) against

Table 1. *Study of Absorbance at different Wave-lengths*
Th taken = 0.048 mg./ 10ml. Reagent = 0.1%, $p_H = 2$

Wave-length mμ.	Absorbance of Th-complex Vs water	Absorbance of the Dye Vs water	Absorbance of Th-complex Vs dye-solution
350	0.174	0.138	—
360	0.144	0.111	—
370	0.128	0,109	—
380	0.114	0.108	—
390	0.108	0.067	—
400	0.105	0.105	—
410	0.095	0.093	—
420	0.100	0.097	—
430	0.099	0.095	—
440	0.094	0.089	—
450	0.088	0.090	—
460	0.087	0.098	—
470	0.086	0.109	—
480	0.086	0.123	—
490	0.088	0.111	—
500	0.074	0.140	—
510	0.095	0.169	—
520	0.101	0.194	—
530	0.108	0.206	—
540	0.114	0.211	—
550	0.120	0.206	—
560	0.122	0.196	—
570	0.123	0.172	—
580	0.120	0.152	—
590	0.120	0.118	0.002
600	0.111	0.079	0.032
610	0.101	0.059	0.042
620	0.085	0.032	0.053
630	0.078	0.019	0.059
640	0.072	0.012	0.060
650	0.055	0.006	0.049
660	0.031	0.003	0.028

water as reference solution were read at intervals of 10 mμ in the wavelength range from 350 to 660 mμ. Thə absorption values at various wavelengths are shown in Table 1, (p. 349). When the solution of the

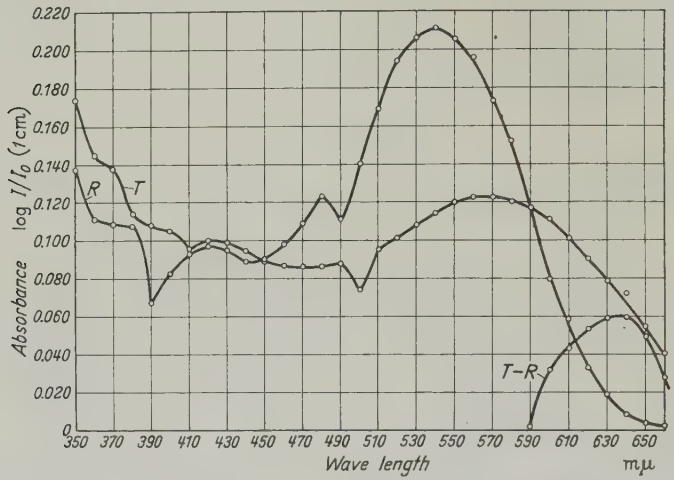

Fig. 1. Absorption Spectra of di-SNADNS and its Th-complex. Curve R reagent against water. T = reagent + Th against water. T-R = reagent + Th against reagent. — p_H2; Th 0,048 mg./10 ml.

reagent containing thorium was measured against the solution of reagent as blank, the curve T—R was obtained (Fig. 1), which indicates the maximum absorption of the thorium complex at 640 mμ and at which wave length the absorption of the reagent is little.

Effect of Hydrogen Ion Concentration

A series of solutions containing a definite quantity of thorium and the organic reagent were adjusted to various p_H values from 1.3 to 4.1 with

Table 2. *Effect of p_H on the Absorbance of the System*

p_H	58 μg. of Th + 0.5 ml. of 0.1% reagent Vs. reagent absorbance at 640 mμ	p_H	0.5 ml. of reagent (1%) diluted to 10 ml. measured Vs. water absorbance at 640 mμ.
1.3	0.035		
1.5	0.044		
1.9	0.055		
2.1	0.060	2	0.014
2.4	0.070	2.3	0.017
2.6	0.078	2.5	0.017
3	0.085	3	0.021
3.5	0.079	3.5	0.021
3.9	0.070	4.0	0.020
4.1	0.065	4.5	0.020
		5.0	0.018

hydrochloric acid for the lower ranges and with acetate-buffer for the upper ranges. Each of these solutions was measured against blank at 640 mμ and the values indicated by the curve A in Fig. 2, shows that the absorbance increases as the p_H is increased up to 3, after which it falls again. The curve B exhibits the effect of p_H on the spectrophotometric properties of an aqueous solution of the reagent measured against

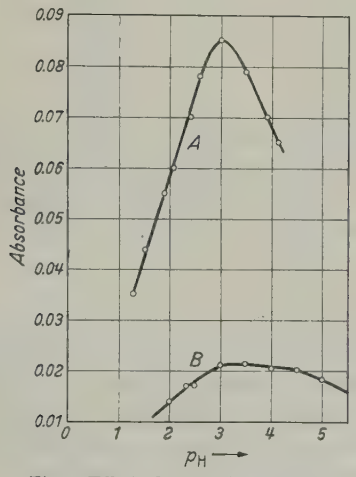

Fig. 2. Effect of p_H on the Absorbance. Curve *A* Th-complex; curve *B* reagent

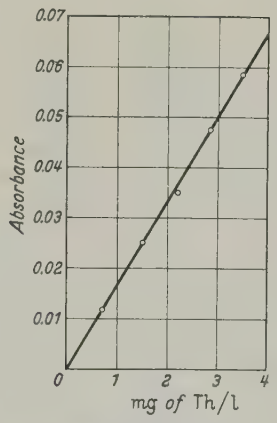

Fig. 3
BEER'S Law Curve

a distilled water blank. Examination of the curves A and B revealed that a p_H range from 2.8 to 3.2, (p_H 3 being optimum) is suitable, as the absorbance of the thorium complex within this range is maximum, while that of the reagent is low and remains practically constant over that range (Table 2).

Effect of various Amounts of Reagent

In order to examine the effect of concentration of the reagent on the absorbance of the system: thorium-reagent against a reference solution of the reagent, measurements were carried out at 640 mμ, by increasing the quantity of the reagent gradually. It was found that if enough reagent is present to complex all the thorium in the solution, a further increase in the concentration of the reagent did not produce any significant change in the value of the absorbance at that wave length. It was seen that at p_H 3, 0.3 ml. of 1% solution of the reagent is sufficient to complex 0.058 mg. of thorium per 10 ml. volume (Table 3, p. 352).

Preparation of the Calibration Curve

With a view to study the conformity of the coloured solution to BEER's law, a calibration curve was prepared by measuring absorbancy,

Table 3. *Effeckt of various Amounts of Reagent upon the Optical Density of the System*

Th taken	pH	Vol. of 0.1 p.c. reagent added (ml.)	Absorbance at 640 mμ.
0.058 mg	3	0.04	0.013
		0.06	0.017
		0.10	0.033
		0.20	0.078
		0.25	0.088
		0.30	0.090
		0.40	0.089
		0.45	0.088

640 mμ, of solutions containing different amounts of thorium and reagent at p_H 3. It was found that in the absence of interfering ions the system follows BEER's law very closely (Fig. 3, p. 351) between 0.07 μg. to 400 μg. of thorium per 10 ml. solution, the standard curve being a straight line passing through the origine.

Stability of Colour

To examine the stability of the colour-system with respect to time, the thorium complex and its blank (reagent) were allowed to stand in the laboratory and its absorbance was measured from time to time. No appreciable change in the absorbance occurred within 24 hours, after that time the change in readings was marked, though the change was very slight and slow. The data collected in Table 4 would explain this.

Table 4. *Effect of Time on the Stability of Colour*
Th = 2.4 mg./l., p_H = 3

Time	Absorbance	Time	Absorbance
0 Hour	0.040	24 Hours	0.040
2 Hours	0.042	30 Hours	0.039
5 Hours	0.042	2 Days	0.035
18 Hours	0.041	3 Days	0.030

Sensitivity of the Reaction

In order to find out the sensitivity of the reagent in the determination of thorium, absorbance of solutions of reagent containing decreased amounts of thorium was measured. The practical limit of sensitivity of the reaction was found to be about 0.05 μg. per $cm.^3$.

Analytical Procedure for the Determination of Thorium

A quantity of the 0.1% solution of the reagent (0.3 ml. per 0.058 mg. of Th) was added to an appropriate aliquot of a standard thorium solution. The solution was diluted to nearly 25 ml. and the p_H was adjusted to 3 by adding 0.01 N hydrochloric acid and the final volume was made upto 25 ml. The blank was prepared by diluting the same quantity of the reagent (0.1%) to about 25 ml. with distilled

water and adjusting the p_H to 3, the final volume being made upto 25 ml. The absorbance of the system at 640 mμ. was measured in the spectrophotometer and the absorbance value was converted to the quantity of thorium with the aid of the previously prepared calibration curve. The results are indicated in Table 5.

Table 5. *Results of Accuracy in several Determinations*
(Reagent concn. $= 14 \times 10^{-4}$ M., $p_H = 3$)

No.*	Th taken mg.	Th found mg.	Error mg.	No.*	Th taken mg.	Th found mg.	Error mg.
1.	0.015	0.017	+0.002	7.	0.023	0.025	+0.002
2.	0.015	0.016	+0.001	8.	0.023	0.026	+0.003
3.	0.030	0.033	+0.003	9.	0.023	0.025	+0.002
4.	0.030	0.031	+0.001	10.	0.038	0.036	—0.002
5.	0.045	0.044	—0.001	11.	0.038	0.039	+0.001
6.	0.045	0.046	+0.001	12.	0.038	0.039	+0.001

* all the solutions are different.

Effect of diverse Ions

It was necessary to undertake the study to determine which of the more common ions will interfere in the estimation of thorium. The metallic ions added were copper, tin, mercury, aluminium, calcium, barium, nickel, cobalt, iron, cerium, zirconium, gold and titanium. Anions included were nitrate, bromide, chloride, sulphate, phosphate and fluoride. The ions were added individually to solutions containing 5 p. p. m. of thorium in the final 25 ml. solution and the absorbance measured after adding requisite amount of the reagent. It was observed that the alkaline earth metals caused some bleaching effect when present more than three times the quantity of thorium. The ions which gave serious interference were zirconium, iron, gold, phosphates and fluorides. Copper,

Table 6. *Effect of foreign Ions on the Determination of Thorium*
(All solutions containing 5 p. p. m. of thorium)

Ion	Concentration of ion p. p. m.	Interference	Ion	Concentration of ion p. p. m.	Interference
Cu^{2+} . . .	15	slight	Ni^{2+} . . .	20	slight interference
Hg^{2+} . . .	50	none			
Sn^{2+} . . .	20	slight bleaching	Co^{2+} . . .	20	slight
			Ti^{4+} . . .	20	none
Fe^{2+} . . .	20	heavy interference	Zr^{4+} . . .	2	heavy
			Au^{3+} . .	2	heavy
Fe^{3+} . . .	2	heavy interference	Ce^{3+} . . .	20	none
			NO_3^- . . .	20	none
Al^{3+} . . .	20	none	So_4^{2-} . . .	20	none
Ca^{2+} . . .	20	bleaching	Cl^- . . .	20	none
Ba^{2+} . . .	20	bleaching	Br^- . . .	20	none
Mg^{2+} . . .	20	none	PO_4^{3-} . .	2	heavy
			F^- . . .	2	heavy

cobalt and nickel caused a slight interference. The results obtained can be seen in Table 6 (p. 353).

Probable Composition of the Thorium Complex by Slope-ratio Method

In order to get an idea of the composition of the thorium-complex of di-SNADNS, the reagent-to-metal ratio of the complex in acid solution was determined by the slope-ratio method[11, 18]. For studying the complex by this method, two series of solutions were prepared; in one the concentration of thorium was varied in presence of a considerable excess of the reagent (14×10^{-5}M); in the other the reagent was variable and thorium was the constant component and in excess (12×10^{-5}). Extinction measurements at wavelength of maximum absorption for the Th-complex were done with each series of solution. The results have been entered in Table 7. From the data two plots of absorbance were constructed. The ratio of the slopes of these two straight lines from Fig. 4, is 1 : 1.9, indicating a thorium-reagent ratio 1 : 2, in the complex.

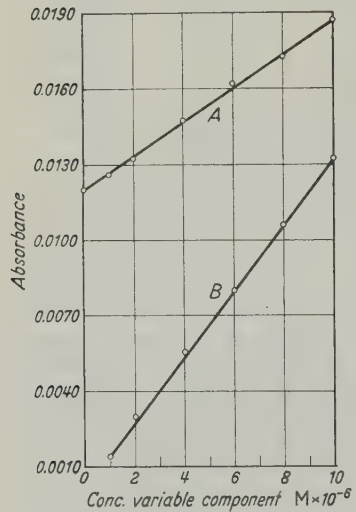

Fig. 4. Slope-Ratio for thorium complex of di-SNADNS. Curve A = Th varying; curve B = reagent varying

Conclusive Discussions

The results of this investigation reveal that the reaction of thorium with the dye di-SNADNS produces a water-soluble blue-violet complex which has an absorption maximum at 640 mμ. and provides a useful method for the quantitative spectrophotometric determination of the element. The reagent has an absorption maximum at 534 mμ. The colour system of the complex is stable upto 24 hours, after which there is gradual but slight decrease in the absorption value. The system obeys

Table 7. *Slope Ratio Method for the Composition of Th-Complex*

Conc. variable component ml.	Absorbance	
	when Th ($12\cdot10^{-6}$ M) varying reagent ($14\cdot10^{-5}$ M) constant.	when reagent ($14\cdot10^{-6}$ M) varying and Th ($12\cdot10^{-5}$ M) const.
0	0.012	—
1	0.026	0.0014
2	0.0132	0.0030
4	0.0148	0.0056
6	0.0162	0.0080
8	0.0172	0.0108
10	0.0188	0.0132

BEER's law upto a considerable range and no precipitation or turbidity of thorium occurs even with a large excess of the reagent. The maximum absorption at 640 mμ. was observed between p_H 2.8 to 3.2, best results being obtained at p_H 3. The method is sensitive and reproducible. The reagent is very useful for determining minute amount of thorium in the absence of any interfering ion, although estimation may be carried out in presence of a large number of foreign ions; iron, zirconium, gold, copper, nickel, phosphates and fluorides, however, causing much interference. The slope-ratio method reveals a 1 : 2-thorium-reagent ratio in the complex. The author feels that with proper and suitable modifications, this method may be applied for determining thorium in its various ores like monazite and black sands etc., the investigation in this direction will follow soon.

The spectrophotometrical determinations were carried out at the Chemical Laboratory of Bose Research Institute, Calcutta, and for this the author is grateful to Dr. D. M. BOSE, the Director and Mr. A. GHOSE, the Registrar of the Institute for kindly permitting him to work there. He is indebted to Dr. P. K. BOSE, the Head of the Department of Chemistry, BOSE Research Institute, Calcutta and Dr. A. SEN for kindly providing him all laboratory facilities. His sincerest thanks are also due to Messers, G. BANERJEE, of Darjeeling Govt. College, H. CHAKROVORTY and J. DUTT of BOSE Institute for their kind advice and help.

References

[1] ANDRESS, K., and W. TOPF: Z. anorg. allg. Chem. **254**, 52 (1947). — [2] APPEL, W., and W. BRODE: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **16**, 797 (1924). — [3] AUSTIN, C. M., and J. S. MCHARGUE: J. Assoc. off. agric. Chemists **31**, 284 (1948). — [4] BANERJEE, G.: Sci. and Cult. **20**, 611 (1955); Naturwissenschaften **42**, 177 (1955) cf. Z. analyt. Chem. **149**, 156 (1956). — [5] BOST, R. W., and G. C. KYKER: J. Amer. chem. Soc. **62**, 913 (1940). — [6] DATTA, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 270 (1956). — [7] DATTA, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 333 (1956). — [8] DATTA, S. K., and G. BANERJEE: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 159 (1956). — [9] ENDREDY, A., and F. BRUGGER: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 263 (1942). — [10] FRENCH PATENT: 871, 345 Apr., 20 (1948). — [11] HARVEY, A. E., and D. L. MANNING: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4488 (1950). — [12] KOCSIS, E. J., and Z. NAGY: Z. analyt. Chem. **108**, 317 (1937). — [13] KOENIG, P.: Chemiker-Ztg. **35**, 277 (1911); cf. Z. analyt. Chem. **62**, 231 (1923). — [14] KUZNECOV, V. I.: Chem. Abstr. **42**, 6267 (1948); **43**, 4175 (1949); Ž. anal. Chim. **3**, 295 (1948). — [15] MAGIDSON, O. and M. RUBTSOV: J. gen. Chem. (U.S.S.R.) **10**, 756 (1940). — [16] MILLER, C. F.: Chemist-Analyst **27**, 9 (1938). — [17] OVENSTON, T. C. J., C. A. PARKER and C. G. HATCHARD: Anal. chim. Acta **6**, 7 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 197 (1953). — [18] ROSENHAUER, E., W. WIRTH and R. KÖNIGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **62** B, 2717 (1929). — [19] RUSH, R. M., and J. H. YOE: Analyt. Chemistry **26**, 1345 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 47 (1955). — [20] SANDOZ Ltd.: Brit. Pat. 633, 206, Dec., 12, (1949). — [21] SANDOZ Ltd.: Swiss. Pat. 241, 415, July, 16, (1946). — [22] STEIGMANN: J. Soc. chem. Ind. (London) **66**, 353 (1947). — [23] Technicolor Motion Picture Corp. Brit. Pat. 607, 792, Sept., 6 (1948). — [24] U.S. PATENT. 2, 448, 853, Sept., 7, (1948). — [25] WARE, E.: U.S. At. Energy Com. Rep.: August (1945). — [26] WENGER, P., and Y. RUSCONI: Helv. chim. Acta **27**, 1839 (1944).

SACHINDRA KUMAR DATTA, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Indirekte komplexometrische Titrationen. Einige Elemente, die der komplexometrischen Titration nicht zugänglich sind, können nach P. WEHBER[1] mit einem geeigneten Amalgam, z. B. dem des Zinks, Cadmiums oder Wismuts zu einer definierten Wertigkeitsstufe reduziert werden, wobei aus dem Amalgam eine äquivalente Ionenmenge in Lösung geht. Da diese Ionen, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, dann nach der Abtrennung vom Amalgam in bekannter Weise mit Komplexon titriert werden können, kann auch der Gehalt an dem gesuchten Element ermittelt werden.

G. DENK

Bei der heterometrischen Titration[2], deren Grundlagen von M. BOBTELSKY[3] beschrieben werden, fällt während der Titration Licht seitlich durch das zylindrische Absorptionsgefäß und dann auf eine Photozelle. Nach Zugabe von 0,1 bis 0,2 ml Maßlösung wird jeweils abgelesen und mit dem weiteren Zugeben so lange gewartet, bis sich am Galvanometer ein konstanter Wert eingestellt hat, was meist nur einige Sekunden, manchmal bis zu 1 min dauert. Wenn die Verbindung quantitativ ausgefällt oder aufgelöst ist, tritt keine Änderung der Lichtabsorption mehr ein. Während der Titration muß gleichmäßig gerührt werden. Die Teilchen müssen nicht, wie bei der Nephelometrie gleichgroß sein, Schutzkolloide sind daher nicht nötig. Färbungen können durch geeignete Filter eliminiert werden. Die Heterometrie ist nicht nur für die quantitative Analyse, sondern auch zur Untersuchung von Reaktionen geeignet und besonders zusammen mit der potentiometrischen und konduktometrischen Titration gewährt sie gute Einblicke in den Reaktionsablauf.

G. DENK

Ein einfaches Gerät zur Titration ohne Farbstoffindicatoren beschreibt O. R. GOTTLIEB[4]. Der Endpunkt wird dabei durch Messung der *Änderung des Gasdrucks* bestimmt bei Reaktionen, die entweder ein Gas entwickeln, oder bei denen die überschüssige Maßlösung ein Gas entwickelt oder Gas absorbiert. — Die Titration wird in einem 50 ml-Kölbchen (Abb 1) ausgeführt, auf welches die Bürette mit einem Schliff aufgesetzt ist. Die Bürette ist oben mit einem Glasstopfen verschlossen, der einen seitlichen Einschnitt hat und der je nach Stellung die Bürette mit der Außenluft verbindet oder davon abschließt. Unterhalb des Bürettenhahns zweigt eine Capillare ab, die am oberen Ende wieder in die Bürette einmündet und die ein Manometer mit 1 mm-Bohrung trägt. Während der Titration wird magnetisch gerührt. Die Genauigkeit der Bestimmungen entspricht etwa der bei der Titration mit Indicatoren. — *Beispiele. Titration von Säuren mit Basen.* In das Titrierkölbchen, in dem sich 5—10 ml der Probelösung befinden, bläst man, um etwas CO_2

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 911. Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg.

[2] M. BOBTELSKY u. Mitarb., vgl. u. a. diese Z. **148**, 376 (1955); **149**, 152 (1956), wo weitere Literatur angegeben ist.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 172—178 (1955). Univ. Jerusalem (Israel).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 101—107 (1955). Ornstein and Cia., Rio de Janeiro (Brasilien).

hineinzubringen, setzt die Bürette auf und titriert mit Natronlauge. Gegen Ende der Titration schließt man die Bürette nach außen ab, gibt 1 Tropfen Lauge hinzu, beobachtet nach 30 sec den Flüssigkeitsstand im Manometer, stellt durch Drehen des oberen Stopfens wieder Verbindung mit der Außenluft her, schließt wieder ab und gibt wieder 1 Tropfen zu. Wenn die Titration beendet ist, absorbiert die überschüssige Lauge CO_2 und man beobachtet einen Druckabfall im Manometer. — In analoger Weise können Säuren mit Sodalösung titriert werden; am Äquivalenzpunkt hört die Gasentwicklung auf und es beginnt die CO_2-Absorption durch die Carbonatlösung. — Wird umgekehrt Carbonat mit Säure titriert, so wird der Äquivalenzpunkt ebenfalls durch das Aufhören der Gasentwicklung angezeigt. Ebenso kann Hydrogencarbonat titriert werden. — Bei der Titration von Laugen mit Säuren genügt meist die geringe Menge Kohlendioxyd, die darin gelöst ist, um den Endpunkt anzuzeigen. Unter Umständen gibt man etwas Hydrogencarbonatlösung hinzu. — Auch Gemische aus Hydrogencarbonat und Carbonat bzw. Carbonat und Hydroxyd lassen sich bestimmen. G. Denk

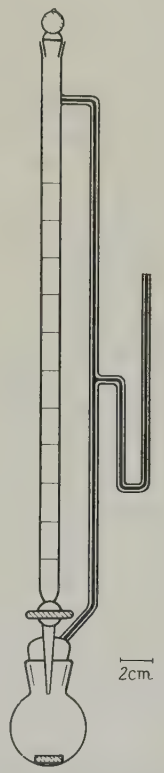

Abb. 1. Gerät zur Titration ohne Farbstoffindicatoren nach Gottlieb

Absorptionsspektren der Salze der Übergangsmetalle in Dimethylformamid. R. T. Pflaum und A. I. Popov[1] berichten über die Lichtabsorption einer Reihe von in Dimethylformamid gelösten Übergangsmetallsalzen im sichtbaren Spektralbereich und über die Beeinflussung der Absorptionsspektren durch verschiedene Anionen und durch Zusätze von Wasser. Im einzelnen untersuchten sie Chrom(III)-acetat, -chlorid und -perchlorat, Mangan(II)-acetat, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chlorid, Kobalt(II)-acetat, -chlorid, -nitrat und -perchlorat, Nickel(II)-acetat, -chlorid, -nitrat und -perchlorat und Kupfer(II)-acetat, -chlorid, -nitrat und -perchlorat. Die Salze wurden in Form ihrer kristallisierten Hydrate in Dimethylformamid gelöst. Zur Untersuchung des Anioneneinflusses wurde den Lösungen Lithiumacetat, Lithiumchlorid, Natriumnitrat oder Kaliumperchlorat zugesetzt, deren Lösungen in Dimethylformamid im sichtbaren Spektralbereich völlig durchlässig sind. Die Spektren wurden mit einem registrierenden Cary-Spektralphotometer, Modell 11, aufgenommen. Sie zeigen, je nach der Art des Anions, mehr oder minder starke Abweichungen von den Spektren der entsprechenden wäßrigen Lösungen. Der Einfluß der Anionen nimmt in der Reihenfolge $ClO_4^- < NO_3^- < CH_3CO_2^- < Cl^-$ zu, wobei unter Verschiebung des Maximums eine starke Erhöhung der Molarextinktion eintritt. Besonders auffallend ist dieser Effekt an den roten bzw. rotvioletten Lösungen von Kobalt(II)-nitrat bzw. -acetat, die schon bei Zusatz geringer Mengen von Chlorid-Ionen die blaue Farbe von Kobalt(II)-chloridlösungen annehmen. Die Extinktion der $CoCl_2$-Bande bei 665 mμ hängt stark und linear vom Wassergehalt der Lösung ab. Darauf läßt sich ein *Verfahren zur photo-*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 165—171 (1955). State Univ., Iowa City, Iowa (USA).

metrischen Wasserbestimmung gründen. Ähnlich verhält sich die bei 700 mμ gelegene Bande von Kupferacetat gegenüber Wasser. Die Molarextinktion dieser Bande ist in wasserfreiem Dimethylformamid etwa dreimal so groß ($\varepsilon = 190$) wie die des wäßrig gelösten Kupfer(II)-tetramin-Ions bei 616 mμ ($\varepsilon = 56$). Eisen(III)-chlorid wird in Dimethylformamid quantitativ zu Eisen(II)-chlorid reduziert, in dessen Spektrum nach dem Ansäuern mit Salzsäure zwei intensive Absorptionsmaxima bei 315 und 362 mμ erscheinen. Lösungen von Mangan(II)-acetat ändern im Verlauf einiger Stunden ihre Färbung über gelb und rot nach tiefbraun, wobei die Extinktion der kurzwelligen Absorptionskante und des ihrer Flanke aufsitzenden Absorptionsmaximums bei 490 mμ rasch zunehmen. Die Arbeit enthält Abbildungen der Spektren und tabellarische Angaben über Lage und Höhe der Absorptionsmaxima. H. Specker

Um die Wirksamkeit organischer Reagentien für die qualitative und quantitative Analyse voraussagen zu können, ist nach H. Irving und H. S. Rossotti[1] die Kenntnis der Stabilitätskonstanten der Metall-Ligand- und Ligand-Proton-Systeme von Bedeutung, wie mit Hilfe theoretischer Überlegungen gezeigt wird. Da aber die nötigen Daten meist nicht vollständig bekannt sind, ist man nach wie vor auf empirische Teste angewiesen, die unter möglichst vergleichbaren Bedingungen vorgenommen werden sollten. Die Verff. untersuchten das Verhalten von 33 Kationen gegen 8-Oxycinnolin, 8-Oxychinazolin, 8-Oxy-2,4-dimethylchinazolin, 5,8-Dioxy-2,3-dimethylchinoxalin, 8-Oxychinolin und 5-Oxychinoxalin; die p_H-Werte betrugen dabei 5,2; 8,4; 12,4; die alkalischen Lösungen enthielten Tartrat. Der Einfluß der Substituenten in den Liganden, die Rolle des Lösungsmittels und der Löslichkeit des Komplexes werden diskutiert, die Extrahierbarkeit eines Komplexes wird mit seiner Stabilität in Beziehung gesetzt. Von den aufgezählten Reagentien hat keines besonders große Vorteile gegenüber dem Oxin.

Barbara Grüttner

Bestimmung der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren. H. Irving, H. S. Rossotti und G. Harries[2] diskutierten die bekannten Methoden zur Bestimmung der Brønsted-Dissoziationskonstanten BK_1 und BK_2 zweibasischer Säuren und beschreiben eine neue Methode, welche die Koordinaten der Maxima oder Minima und Wendepunkte der experimentell ermittelten Absorptionskurven und der p_H-Werte verwendet. Das neue Verfahren kann auf solche Systeme angewandt werden, in welchen die molekulare Extinktion der einzelnen Ionengattungen unbekannt ist oder nicht direkt gemessen werden kann, weil ihre Werte unterhalb $p_H = pK_1 - 1$ oder oberhalb $p_H = pK_2 - 1$ liegen. Es ist besonders wertvoll, wenn $K_1 \sim K_2$. Die Methode wird an der Bestimmung der Dissoziationskonstanten des wenig löslichen 5-Nitrosooxin, 8-Oxy-2:4-dimethylchinazolin und 5-Oxychinoxalin erläutert. Es wird gezeigt, daß die Werte der Dissoziationskonstanten auch durch die Abhängigkeit anderer physikalischer Eigenschaften des Systems vom p_H-Wert erhalten werden können. In einer Diskussion werden die Säurestärken der genannten Stoffe miteinander verglichen, die induktiven und mesomeren Effekte (Tautomerie) und die geringe Stabilität der Metallkomplexe in bezug auf die erzielten Ergebnisse herangezogen. A. Schleicher

Zur Gasentnahme konstruierte M. Kraus[3] einen Probenehmer (Abb. 1), der es erlaubt, verschiedene Abgase, die bei chemischen Umsetzungen entstehen, unter konstantem Druck aufzufangen. Gleichzeitig läßt sich das Gerät auch als Gas-

[1] Analyst (London) **80**, 245—260 (1955). Inorg. Chem. Lab., Oxford (England)
[2] Analyst (London) **80**, 83—94 (1955).
[3] Chem. Listy **49**, 929 (1955) [Tschechisch]. Akad. Wissensch. Prag.

behälter für kleine Volumen bis zu 500 ml verwenden. Das Zuleitungsrohr hat eine lichte Weite von 3—4 mm. Seine Einmündung muß sich etwa 10 mm vom verengten Teil des Behälters befinden, wo der Hahn *B* angeschmolzen ist, damit die Glasbläschen nicht von der in den Überfall abfließenden Sperrflüssigkeit mitgerissen werden. Die Differenz zwischen der Höhe der Einmündung des Gaszuleitungs- und des -ableitungsrohres des Überfalls bestimmt, ob das Gasreservoir mit Überdruck, ohne oder mit Unterdruck arbeitet. Das Volumen des Gases ermittelt man aus der Menge der herausgedrückten Flüssigkeit. Vor Entnahme einer Gasprobe in die Meßbürette dreht man den Behälter um 180°. Die Sperrflüssigkeit führt man durch Hahn *A* aus einem höher gelegenen Vorratsbehälter zu. H. FREYTAG

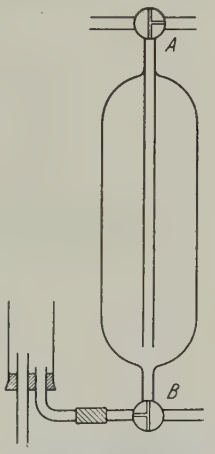

Abb. 1. Probenehmer für Gas nach KRAUS. A, B Durchlaßhähne

Eine Apparatur zur genauen Mikro-Schnellanalyse von Gasen wurde von H. FEICHTINGER[1] entwickelt. Die Gasmenge von 0,1—1 ml wird, nachdem sie in das Gerät eingebracht ist, mit Hilfe einer kleinen Kolbenpumpe von einem Gefäß jeweils weiter in das nächste gedrückt, wobei immer Meßgefäß und Absorptions-(oder Verbrennungs-)gefäß aufeinander folgen. Aus der Weiterbewegung des Pumpenkolbens, Meßkolben genannt, die mit einer Mikrometerschraube gemessen wird, kann das Volumen ermittelt werden. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber oder Öl. Mit dem beschriebenen Gerät wurden Gemische aus CO_2, CO, H_2 und N_2 analysiert. Die Dauer einer Analyse beträgt etwa 10—15 min. Das Wesentliche an dem neuen Verfahren ist, daß die Gasprobe nicht immer wieder in ein Meßgefäß zurückgeführt werden muß, sondern durch die Apparatur hindurch wandert, wodurch tote Räume vermieden werden und auch der Einfluß von Oberflächenspannung und Teildampfdrucken ausgeschaltet wird. — Zeichnungen und genaue Betriebsvorschrift sind im Original enthalten. G. DENK

Zur Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen haben L. SILVERMAN und W. BRADSHAW[2] die WINKLERsche Manganmethode gegenüber den Modifikationen von L. P. PEPKOWITZ und E. L. SHIRLEY[3], sowie H. A. C. VAN STRATEN[4] weiter verbessert, so daß jetzt Sauerstoffgehalte von 1—30 ppm (Teile je Million) mit einer mittleren Standardabweichung von $\pm$ 0,33 ppm bestimmt werden können. Die verwendete Mangan(II)-lösung muß frei sein von höherwertigem Mangan. Dies wird erreicht, indem man die mit Salzsäure schwach angesäuerte $MnCl_2$-Lösung zum Sieden erhitzt und gleichzeitig CO_2 durchleitet. Die zur Durchführung der Sauerstoffbestimmung außerdem benötigten Lösungen müssen ebenfalls sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit werden. Zur Herstellung der Alkalilauge löst man Alkalihydroxyd im Heliumstrom in ausgekochtem Wasser, die Kaliumjodidlösung wird im CO_2-Strom hergestellt. Zur colorimetrischen Bestimmung wird das Jod in ein organisches Lösungsmittel ausgeschüttelt. Die Verff. ziehen o-Xylol dem von PEPKOWITZ und SHIRLEY verwendeten Toluol vor und führen die Jodextraktion

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 127—130 (1955). Balzers (Liechtenstein).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 526—541 (1955). North Amer. Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1718 (1953).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 243 (1954); vgl. diese Z. **146**, 277 (1955).

im Vakuum aus, um Fehler durch den Luftsauerstoff auszuschalten. — *Arbeitsvorschrift.* Die benötigte Apparatur wird entsprechend Abb. 1 zusammengestellt, wobei auf die Auswahl des Hahnfettes besonders zu achten ist. 10 ml frisch bereitete 1,5 n Natriumhydroxydlösung und 5 ml ebenfalls frisch bereitete 0,3 n Kaliumjodidlösung werden in den Unterteil 1 des Reaktionsgefäßes 2 pipettiert. Nach

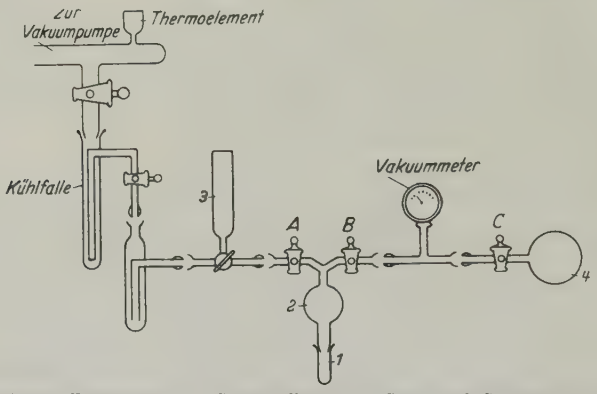

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen nach SILVERMAN und BRADSHAW

Einsetzen des Unterteiles evakuiert man das System (auf weniger als 3 Mikron), pipettiert 25 ml 0,1 m Mangan(II)-chloridlösung unter Vermeidung von Luftblasen in das Vorbereitungsgefäß 3, erhitzt dieses mit einer Heizhaube zum Sieden und kühlt ab, wobei ständig CO_2 durch die Lösung geleitet wird. Man saugt nun die Mangan(II)-lösung nicht ganz vollständig in das Reaktionsgefäß und schließt den Hahn *A*. Hierauf öffnet man die Hähne *B* und *C*, um die in 4 befindliche zu untersuchende Gasprobe nach 2 überzuführen. Dabei werden Druck und Raumtemperatur abgelesen. Nach Schließen des Hahnes *B* wird das Reaktionsgefäß 2 Std im Schüttelapparat geschüttelt. Beim Wiedereinfügen des Reaktionsgefäßes verbindet man Hahn *B* direkt mit der Vakuumpumpe und evakuiert das System außer dem Reaktionsgefäß. Man füllt 20 ml dest. Wasser und 5 ml konz. Salzsäure in das Vorbereitungsgefäß 3, leitet CO_2 durch und erhitzt zum Sieden. Die abgekühlte Salzsäurelösung wird in das Reaktionsgefäß 2 gesaugt, ohne daß Luft eintritt, dann folgen bei O_2-Gehalten bis 25 bzw. 50 ppm. 10 bzw. 25 ml o-Xylol. Durch vorsichtiges Schütteln wird das freigemachte Jod extrahiert; nach Öffnen des Gefäßes wird die organische Schicht durch ein Papierfilter in einen 10 ml-Meßkolben filtriert. Man füllt mit o-Xylol zur Marke auf, beläßt die Lösung im Dunkeln und mißt innerhalb der nächsten 4 Std bei 495 mμ im Spektrophotometer. Zur Aufstellung der Eichkurve dient das gleiche Verfahren, nur werden an Stelle der $MnCl_2$-Lösung genau gemessene Mengen von Standard-Dichromatlösung als Oxydationsmittel zugesetzt (1 ml 0,0001 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 0,56 μl O_2 in dem 10 ml-Xylolextrakt). H. SCHMIDT, Wiesbaden

Über die Anwendung siliciumorganischer Überzüge in der Ultramikroanalyse durch Hydrophobisation der Glaswände von Behältern berichten I. P. ALIMARIN und M. N. PETRIKOVA[1]. Sorgfältig gereinigte Glasgefäße werden mit 3%iger Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3)-Tetrachlorkohlenstofflösung bearbeitet und nachher 1 Std lang bei 120—130° C erhitzt. Die gebildete Schutzschicht wird von wäßrigen

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 251—255 (1955) [Russisch]. Vernadskij Akad. Wiss. Moskau.

Salzlösungen und verdünnten Säuren nicht angegriffen, ist jedoch weniger widerstandsfähig gegen Laugen. Es ist bekannt, daß das Methyltrichlorsilanhäutchen das Benetzen der Glaswände mit wäßrigen Lösungen verhindert. Die Niederschläge können so ohne Substanzverlust durchmischt werden. Der Titrationsfehler bei einer horizontalen Bürette ist fast Null. Das Häutchen verhütet das Hochkriechen von Salzen an den Gefäßwänden, verringert die Ausdunstung kleiner Volumina durch den flachen Meniscus, erhöht die Genauigkeit der Messung von Flüssigkeiten in Capillaren und verhindert den Substanzverlust durch Adsorption an den Gefäßwänden. MARTHA WILDAU

Die Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge beschleunigt R. PIETSCH[1] durch ständiges Rühren der Flüssigkeit, was durch einen am Boden des Gefäßes (Filtertiegel, Nutsche) liegenden, in Glas oder Quarz eingeschmolzenen Eisenkern bewirkt wird, der durch einen außen um das Gefäß kreisenden, ringförmigen Permanentmagneten mitgenommen wird (Abb. im Original). Die Rührkerne können zusammen mit den Tiegeln konstant geglüht werden; dabei vertragen die in Glas eingeschmolzenen Kerne Temperaturen bis 400° C und solche in Quarz bis über 1000° C. Mehrere Anwendungsbeispiele werden angegeben (Tab.). Bei flockigen und schleimigen Niederschlägen wird im allgemeinen eine erhebliche Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit bewirkt, während bei feinpulverigen Niederschlägen nur in wenigen Fällen eine Beschleunigung festzustellen war. F. SCHÄRTL

Schmelzpunktsbestimmungen zur Reinheitsprüfung. L. T. CARLETON[2] beschreibt ein Verfahren, mit welchem man Bestimmungen von Verunreinigungen in Probemengen von weniger als 0,5 g ausführen kann. In den einfachen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung von W. M. SMIT[3] wird die geschmolzene Probe eingetragen und durch Abkühlen vollständig erstarren lassen. Dann erwärmt man das Bad ganz allmählich und gleichmäßig (0,3° C/100 sec) und mißt die Temperaturänderung (Δt) der Probe in Abhängigkeit von der Zeit T. Trägt man Δt gegen $\Delta t/\Delta T$ auf, so ergibt sich eine gerade Linie, deren Neigung ein Maß für den Gehalt an Verunreinigung ist. Diese können mit relativen Fehlern von 10—30% bestimmt werden, wie an Naphthalin oder Benzoesäure gezeigt wird, denen 0,2—2% Anthracen oder Diphenyl als Verunreinigung beigemengt wurden. Mit wachsendem Gehalt an Verunreinigungen nehmen die Fehler zu. Das Verfahren ist auf solche Systeme beschränkt, aus welchen der Hauptbestandteil in reinem Zustand kristallisiert. H. KURTENACKER

Über die analytische Destillation in Miniaturkolonnen, ihre Ausrüstung und Arbeitsweise berichten J. C. WINTERS und R. A. DINERSTEIN[4]. Obwohl die Mikrodestillation keine Zeitersparnis bringt, hat sie im Hinblick auf das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen erhebliche Bedeutung. Es werden mit Proben von 15 bis 50 ml die gleichen Trenneffekte erzielt, wie beim Makroverfahren. Die erforderlichen verfeinerten Meß- und Regelgeräte u. a. für Durchsatz, Druck und Rücklaufverhältnis werden erläutert. In Anpassung an die kleinen Flüssigkeitsmengen wird eine Vorlage beschrieben, die eine Mischung der Fraktionen, Verluste durch Wandbenetzung und Verunreinigung durch Hahnfett vermeidet. Die typischen Ergebnisse routinemäßig durchgeführter Trennungen von Kohlenwasserstoffgemischen werden graphisch dargestellt. Für Vakuumdestillationen haben sich besonders Drehbandkolonnen infolge ihres minimalen Druckabfalles und geringen Aufnahmevermögens bewährt. SIGRID HÜTTIG

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 859—863. Univ. Graz (Österreich).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 845—849 (1955). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif.
[3] Chem. Weekblad **36**, 750 (1939). Diss. Amsterdam 1946.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 546—550 (1955). Standard Oil Co. (Ind.), Whiting, Ind.

Mikropipette. Die von B. W. GRUNBAUM und P. L. KIRK[1] empfohlene *Mikropipette* (Abb. 1) ist besonders zum Abmessen schwer auswaschbarer Flüssigkeiten geeignet. — In den oberen Raum kann man ein zum Reinigen vorgesehenes Lösungsmittel von oben einbringen. Die halbgefüllte Kugel ermöglicht dann, bei aufwärts gerichteter Krümmung der Capillare die zu messende Flüssigkeit einzusaugen und wieder auszustoßen. Die Reinigung erfolgt schnell durch Drehen und Durchspülen mit dem Waschmittel aus der Kugel, wobei sehr wenig gebraucht wird. Gegebenenfalls genügt die Füllung des halben Capillarraumes zum Ausspülen. Eine Trocknung ist nicht nötig, wenn die Innenwand der Capillare mit einem flüssigkeitsabweisenden Film bedeckt ist. — Auch zum Verteilen der im oberen Kugelraum befindlichen Flüssigkeit in gleichen Teilen ist die Pipette geeignet. H. KURTENACKER

Abb. 1. Mikropipette nach GRUNBAUM und KIRK

Aräometer. Nach Besprechung der Fehlerquellen der bisher verwendeten *Aräometer in der Zuckerindustrie* beschreibt POCHAN[2] ein Präzisionsinstrument, das die Dichtebestimmung von Flüssigkeiten bis zur fünften Dezimale gestattet. Seine Leistungsfähigkeit beruht im wesentlichen auf der Verwendung einer sehr genau arbeitenden Ablesevorrichtung (Skizzen und Photos im Original). K. SÖLLNER

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Chrom. *Zur indirekten komplexometrischen Bestimmung von Chromat* fällen es K. ISAGAI und N. TAKESHITA[3] aus der Probelösung mit einer bekannten Menge überschüssiger, eingestellter Bariumchloridlösung vollständig aus und titrieren den Überschuß an Ba^{2+}-Ionen mit KomplexonIII-lösung zurück. Sind störende Kationen (wie Eisen und Kupfer) vorhanden, so wird die Probelösung zuvor durch einen Kationenaustauscher gegeben. Die Methode ist zur *Chrombestimmung in nichtrostendem Stahl* gut geeignet. F. SCHÄRTL

P. F. URONE[4] untersuchte die *Beständigkeit des colorimetrischen Chromreagenses Diphenylcarbazid* in verschiedenen Lösungsmitteln. Es wurden mit den Lösungsmitteln Äthylacetat, Aceton, Methyläthylketon, Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther), 2-Propanol, Methanol und Äthanol je zwei wasserfreie Ansätze und Gemische mit 50% Wasser mit einem Gehalt von 0,25% Diphenylcarbazid (1,5-Diphenylcarbohydrazid) hergestellt und der eine Ansatz im Kühlschrank bei 4° C aufbewahrt. Die Messungen wurden jeweils mit 5 μg Cr^{VI} in 10 ml 0,2 n Schwefelsäure unter Zugabe von 0,5 ml der entsprechenden Reagenslösung in 10 mm-Küvette bei 540 mμ ausgeführt. Nach dem Ansatz der Lösungen wurden sie in den ersten 8 Std stündlich, in der ersten Woche täglich, und dann wöchent-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 333 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[2] Chim. analytique **37**, 201—207 (1955).

[3] Jap. Analyst **4**, 222—223 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Saga (Japan).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1354—1355 (1955). Dpmt. of Health, Columbus, Ohio.

lich gemessen. Daneben wurden ferner die Verfärbungen der Lösungen über den gleichen Zeitabschnitt verfolgt. Die Ergebnisse sind in zwei graphischen Darstellungen wiedergegeben. Die beste Haltbarkeit zeigte eine wasserfreie, schwach saure Acetonlösung, die monatelang beständig war. Ein Reagensansatz mit Aceton, das über wasserfreiem Calciumsulfat getrocknet und dann über P_2O_5 destilliert war, gab noch nach 2 Jahren gute Resultate bei der Cr-Bestimmung. Ähnlich verhielt sich wasserfreies Äthylacetat, während die anderen Ansätze sich nur etwa 2 Wochen als beständig erwiesen. Wäßrige acetonische Lösungen zeigten schon nach wenigen Stunden deutliche Färbungen, die sich schnell vertieften. Das Aufbewahren bei 4° C brachte keine wesentliche Verbesserung der Haltbarkeit. Wasserfreie Acetonlösungen geben die höchsten Absorptionswerte mit Cr-Lösung; bei Äthylacetatlösungen sind die Werte etwas niedriger aber auch beständig. Frisch hergestellte Lösungen sind immer am besten brauchbar. Lösungen, die sich bereits verfärbt haben, liefern niedrige Farbintensitäten mit Cr^{VI}. H. Pohl

Einen Mikronachweis für Molybdän, Wolfram und Vanadin geben F. Feigl und Cl. Costa Neto[1] an. Die Erfassungsgrenzen liegen bei 0,05 μg Mo, W oder V, die Grenzverdünnung liegt bei 1:1000000. Man arbeitet in ammoniakalischer Lösung und vereinigt auf einer Tüpfelplatte einen Tropfen der ammoniakalischen Probelösung mit je einem Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und 2%iger Thallium(I)-nitratlösung in 2 n Ammoniak. Ein schokoladenfarbener Niederschlag oder eine Braunfärbung durch $Tl(OH)_3$, die bei Mengen unter 1 μg nach 2—5 min eintritt, bei größeren Mengen sofort beobachtet werden kann, zeigt die Anwesenheit von Molybdän, Wolfram oder Vanadin und anderen Persäurebildnern an, die die Reaktion zwischen H_2O_2 und TlOH katalytisch beschleunigen. Die Verff. deuten an, daß ein ähnlicher Nachweis für Uran demnächst veröffentlicht wird. Der beschriebene Nachweis eignet sich zur Untersuchung eines Oxydgemisches oder eines Sulfidgemisches auf Mo, W oder V, zur Prüfung von Mineralproben auf Scheelit oder auf Molybdänglanz. Andere Reaktionen, die ebenfalls auf der Aktivierung von H_2O_2 beruhen, erwiesen sich als weniger gut geeignet. K. Brodersen

Die Trennung von Molybdän und Vanadium bewerkstelligen T. Matsuo und A. Iwase[2] *durch Ionenaustausch*[3]. Beide Elemente werden aus schwach saurer Lösung (p_H 1—2) von einem Kationenaustauscher in H-Form (Diaion K) gebunden. Molybdän wird durch eine 5%ige Lösung von $NaNH_4HPO_4$ und Vanadium, das durch den Austauscher zu Vanadyl-Ion reduziert wird, durch 3—4 n Säure (Salz- oder Schwefelsäure) eluiert. Anwesendes Wolfram stört den Austausch des Vanadiums erheblich, sein Einfluß kann aber durch Anwendung von 1 m Phosphorsäure ausgeschaltet werden. Das Verfahren ist an einigen Eisenlegierungen mit zufriedenstellendem Ergebnis erprobt worden. R. Klement

Wolfram. Nach T. Dupuis[4] kann Wolfram mit *Chloropentamminkobalt(III)-chlorid (Purpureokobaltchlorid)* ausgefällt und gravimetrisch bestimmt werden. Die Zusammensetzung des roten Niederschlags ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig; bei p_H 2—3,1 fällt Metawolframat, 4 $WO_3 \cdot X_2O$, zwischen 3,9 und 4,5 Triwolframat, 3 $WO_3 \cdot X_2O$, zwischen 5,1 und 6,8 Parawolframat, 12 $WO_3 \cdot 5\ X_2O$ und bei p_H 9 in

[1] Mh. Chem. (Wien) **86**, 336—340 (1955). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasil.).

[2] Jap. Analyst **4**, 148—152 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Yamagata Univ. (Japan).

[3] Vgl. Klement, R.: diese Z. **136**, 22 (1952).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 851—858. Lab. Recherches micro-anal., Paris.

alkoholischer Lösung $WO_3 \cdot X_2O$, wobei $X = [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ist. — Die Ultrarotspektren dieser Verbindungen stimmen mit den Spektren der analog zusammengesetzten Alkali- und Erdalkaliwolframate überein. Die thermogravimetrische Untersuchung ergab, daß das Parawolframat bis 70° C beständig ist. Die Fehler der Bestimmung sind $< 1\%$. Molybdat- und Ammonium-Ionen stören. — *Ausführung.* Die alkalische Lösung mit 10—50 mg WO_3 in 20 ml bringt man mit einem Acetatpuffer auf p_H 5,5, gibt in der Kälte 20—30 ml der kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Purpureokobaltchlorid hinzu, filtriert nach 2 Std, wäscht 2 mal mit kaltem Wasser, 2mal mit Alkohol und einmal mit Äther und trocknet ½ Std bei 60° C. (Faktor für WO_3: 0,741.) Die Analysenfehler betragen etwa $\pm$ 0,6%. — Bei Gegenwart von Eisen stellt man vor der Fällung mit Schwefelsäure auf p_H 1,8—2,4 ein (Thymolblau), läßt den Niederschlag von 4 $WO_3 \cdot X_2O$ 12 Std stehen und behandelt ihn dann weiter wie oben beschrieben. (Faktor für WO_3: 0,826.) — Die Bestimmung als Metawolframat ist weniger genau als die als Parawolframat (Fehler etwa 1%).

G. Denk

Uran. Im Rahmen einer Untersuchung der für die analytische Chemie wichtigen Komplexverbindungen des Urans stellen N. P. Komar und Z. A. Tretjak[1] mit Hilfe von optischen Messungen fest, daß bei p_H-Werten, die eine Niederschlagsbildung des Uranylhydroxyds nicht zulassen, in wäßrigen Uranylsalzlösungen nur die Ionen UO_2^{2+} und UO_2OH^+ existenzfähig sind. Zugleich wird nachgewiesen, daß selbst bei 150fachem Überschuß an Cl^- oder NO_3^--Ionen keine merklichen Mengen an Chlor- oder Nitratkomplexen des Uranyls auftreten, deren Existenz bisher allgemein als sicher galt.

A. v. Wilpert

F. Lucena-Conde und L. Prat[2] geben eine neue *Nachweisreaktion für Uranyl-Ionen* an. Man behandelt die Lösung mit einem Überschuß von Zinkamalgam oder metallischem Aluminium, oxydiert die entstandenen Uran(IV)- oder U(III)-Ionen mit Fe(III)-Ionen und weist die entstandenen Fe(II)-Ionen in bekannter Weise mit 1,10-Phenanthrolin nach. Die Nachweisreaktion für Uranyl-Ionen wird selbst bei Anwesenheit in hundertfachem Überschuß nicht gestört von: Ag, Tl, Cd, Sb, As, Bi, Ni, Mn, Al, La, Ce, Er, Th, Zr, Zn, Pb, Hg, den Erdalkalien und Alkalien. Es stören dagegen: Fe^{III}, Fe^{II}, Cr^{III}, Sn^{II}, MoO_4^{--}, VO_3^-, WO_4^{--} und Ti^{IV}. Die Empfindlichkeit des Nachweises von pD = 4,7 wird durch Anwesenheit im Verhältnis 1:10 von Cu^{II} und Co^{II} auf pD = 3,0 herabgesetzt. Eine Verbesserung des Nachweises erreicht man beim Versetzen der Lösung mit Thoriumnitrat und Ammoniumfluorid. Uran(IV) wird dabei mitgefällt. Man zentrifugiert den Niederschlag wäscht, und versetzt mit Fe^{III} und o-Phenanthrolin. Den verbesserten Nachweis stören die meisten Ionen nicht. MoO_4^{--}, VO_3^-, Ti^{IV} und WO_4^{--} setzen die Empfindlichkeit von pD = 4,7 auf pD = 3,0 herab. — *Ausführung.* 1 ml der schwach sauren Probelösung wird mit 0,5 ml Zinkamalgam (oder Aluminiumpulver) gerührt. Man gibt 2 Tropfen der Lösung mit 1 Tropfen $FeCl_2$-freier 1%iger $FeCl_3$-Lösung auf einer Tüpfelplatte zusammen, versetzt mit 1 Tropfen 5%iger Ammoniumfluoridlösung, 1 Tropfen gesättigter Natriumacetatlösung und 1 Tropfen gesättigter wäßriger o-Phenanthrolinlösung. An einer Rotfärbung erkennt man die Anwesenheit von Uranyl-Ionen in der Probelösung. — Beim verbesserten Nachweis versetzt man nach der Reduktion mit 1 Tropfen 1%iger Thoriumnitratlösung, zentrifugiert, wäscht mit ammoniumfluoridhaltigem Wasser, versetzt mit 2 Tropfen $FeCl_3$-Lösung, 2 Tropfen NH_4F-Lösung, Natriumacetatlösung und 1 Tropfen Phenanthrolinlösung.

---

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 236—243 (1955) [Russisch]. Gorki-Univ., Charkow.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 799—802. Univ. Salamanca (Spanien).

M. M. Tillu, D. V. Bhatnagar und T. K. S. Murthy[1] haben die *colorimetrische Uranbestimmung mit Ammoniumrhodanid* nach M. Gerhold und F. Hecht[2] erneut untersucht. Im Gegensatz zu Gerhold und Hecht stellen die Verff. im Einklang mit J. E. Currah und F. E. Beamish[3] fest, daß mit steigender Rhodanidkonzentration die Gelbfärbung bei Anwesenheit von Uranyl-Ionen intensiver wird, ohne daß ein Erreichen eines Maximums der Färbung erkennbar ist. In salz- und salpetersauren Lösungen steigt die Farbintensität mit wachsendem Säuregehalt bis zu 2 n sauren Lösungen, während in schwefelsauren Lösungen die Färbung mit wachsendem Säuregehalt verblaßt. Will man etwa 0,2 mg Uran in 25 ml Lösung bestimmen, dann dürfen maximal folgende Mengen an Fremdstoffen in der Lösung vorhanden sein: 500 mg Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} und $C_4H_4O_6^{2-}$, 200 mg $C_2O_4^{2-}$, 50 mg F^-, 1 g Citrat, 100 mg PO_4^{3-}, 125 mg ThO_2, 4 mg Fe und 125 mg P_2O_5. Al, Ca und Mg stören gar nicht, dagegen müssen Mo, V, W und Ti abwesend sein. Seltene Erden vermindern die Lichtdurchlässigkeit etwas. — *Ausführung.* Man extrahiert nach der Arbeitsweise von C. O. Harvey[4] aus dem Aufschlußgemisch das Uranylnitrat mit Äther, fügt zum Ätherextrakt 50 ml Wasser, vertreibt den Äther, verdampft dann im Platintiegel zur Trockne, glüht zur Zerstörung der organischen Substanz, löst in einigen Tr. warmer Salzsäure, verdampft wieder zur Trockne, nimmt mit möglichst wenig Wasser auf, bringt in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 2,5 ml 4 n Salzsäure, 1 ml 20%iger Zinn(II)-chloridlösung, 10 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung und colorimetriert bei 365 mμ gegen eine gleichbehandelte uranfreie Lösung. — *Uranbestimmung in Monazitsand.* Zur Aufstellung der Eichkurven behandelt man einen Monazitsand mit Schwefelsäure, fällt Thorium und die Seltenen Erden dreimal als Oxalate, um sie von Uran zu befreien. Hierauf werden die Oxalate zu den Oxyden verglüht. 6,9 g des Oxydgemisches werden mit 30 ml 2 n Schwefelsäure abgeraucht und nach Reduktion von Ce^{IV} wird eine sirupöse Phosphorsäure (entsprechend 2,7 g P_2O_5) zugefügt. Nach dem Verdünnen auf 500 ml sollen 5 ml der Lösung 0,1 g Monazitsand entsprechen. Zu 5 ml dieser Lösung fügt man 0,5—8,0 ml Uranlösung bekannten Gehaltes, 1 ml 20%iger $SnCl_2$-Lösung und 10 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung und füllt auf 25 ml mit 2 n Schwefelsäure auf. Durch Colorimetrierung bei 365 mμ erhält man derart eine Eichkurve für den Urangehalt. In der gleichen Weise wird eine Eichkurve für den Titangehalt hergestellt. Behandelt man nun 5 g des zu untersuchenden Monazitsandes mit 15 ml konz. Schwefelsäure bei 250° C, bis das Mineral zerstört ist, gibt nach dem Abkühlen 200 ml eiskaltes Wasser zu, füllt auf 250 ml auf, filtriert nach 2 Std, versetzt 5 ml des Filtrates mit 9 ml 2 n Schwefelsäure, 1 ml $SnCl_2$-Lösung und nach 5 min mit 10 ml NH_4SCN-Lösung, dann kann man durch Colorimetrieren bei 365 mμ die Summe von Uran- und Titangehalt der Lösung bestimmen. 0,1 mg TiO_2 ergibt hierbei die gleiche optische Dichte wie 0,04 mg U_3O_8. Bestimmt man nun in einem anderen Teil der Lösung das Titan nach der bekannten Peroxydmethode, dann kann der Urangehalt des Monazitsandes ermittelt werden. K. Brodersen

E. Tomić und F. Hecht[5] haben eine Methode zur Bestimmung des *Uranyl-Ions mit Morin* ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß dieses Ion die Fluorescenz von Morin in neutraler acetonhaltiger Lösung löscht. Es werden die Uranylnitrat-

---

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **42**, 28—35 (1955). Atom. Energy Establ., Bombay (Indien).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 1100 (1951); vgl. diese Z. **135**, 434 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **19**, 609 (1947).

[4] Bull. geol. Surv. Gr. Britain **3**, 50 (1951).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 896—902. II. Chem. Univ.-Lab. Wien.

lösungen im Platintiegel zur Trocknung verdampft und in einen 10 ml-Meßkolben übergespült. Dann gibt man 6 ml Aceton und 1 ml einer 0,01%igen acetonischen Lösung von gereinigtem Morin zu und füllt zur Marke auf. 30 min danach wird die Fluorescenz in einem Fluorimeter von Kipp en Zonen, Delft (Holland) mit Filter B 2 gemessen. Erforderlichenfalls müssen vorher die Fremd-Ionen nach der Methode von E. Hahofer und F. Hecht[1] abgetrennt werden. 0,5—10 μg Uran sind in 10 ml Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmbar. J. Eisenbrand

R. G. Canning und P. Dixon[2] berichten über ein *Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Uran und Vanadin nebeneinander*, das auf den starken Unterschieden in der Absorption der verschiedenen Wertigkeitsstufen der beiden Metalle beruht. Man führt die Messungen bei 660 und 700 mμ aus. Bei 700 mμ absorbiert U^{VI} nur sehr wenig, V^{IV} dagegen stark, bei 660 mμ zeigt umgekehrt U^{IV} ein sehr starkes Absorptionsmaximum, V^{III} dagegen mittlere Absorption. Als Reduktionsmittel dient Eisen(II)-salz in phosphorsaurer Lösung, das die meisten etwa noch anwesenden Metall-Ionen unverändert läßt. Die Analysenergebnisse von Modellösungen zeigten einen maximalen Fehler von unter 2%. Cu, Ni, Co, Bi, Mn, Cr und Mo bis 0,5 g/l, Titandioxyd und Seltene Erden bis 5 g/l und Eisenoxyd bis 10 g/l stören nicht. Cu stört indirekt, wenn gleichzeitig Chloride zugegen sind. Dann muß es durch Zementation mit Al-Pulver entfernt werden. Nitrate stören und müssen durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. — *Ausführung.* Je 20 ml Probelösung mit 10—50 mg U_3O_8 werden mit 20 ml 90%iger Phosphorsäure und 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und 10 min gekocht bis aller Sauerstoff vertrieben ist. Nach dem Abkühlen fügt man zu beiden Lösungen etwa 0,1 g Natriumsulfit, dann zu der einen 10 ml 1 n Schwefelsäure, zur anderen 10 ml 0,5 m Eisen(II)-sulfatlösung in 1 n Schwefelsäure. Die Lösungen werden etwa 5 min gekocht um alles Uran und Vanadin zu reduzieren. Nach dem Abkühlen werden die Lösungen in 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und partiell filtriert. Die mit Eisen(II)-sulfat reduzierte Lösung wird gegen die nicht reduzierte Lösung in einer 40 mm-Küvette bei 660 und 700 mμ gemessen. Die Uran- und Vanadin-Konzentrationen werden aus folgenden Formeln errechnet:

$U_3O_8 = 1{,}77\ A^{660} - 1{,}00\ A^{700} - 0{,}002$ g/l in der Endlösung,

$V_2O_5 = 0{,}054\ A^{660} - 3{,}85\ A^{700} + 0{,}185$ g/l in der Endlösung

(A = Extinktionskoeffizienten bei 660 bzw. 700 mμ).

Die Eichkurven mit Uran- und Vanadin-Testlösung werden unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Urankurve reicht von 0—1,4 g U_3O_8/l, die Vanadinkurve von 0—2,5 g V_2O_5/l. Das Beersche Gesetz ist in beiden Fällen erfüllt.

H. Pohl

Die Abtrennung von Uran von 31 Metallkationen (32 Radioisotopen) mittels anorganischer *Verteilungschromatographie* beschreiben H. P. Raaen und P. F. Thomason[3]. Als Eluant dient 2-Methyl-tetrahydrofuran mit einem Gehalt von 2,5 Vol-% HNO_3, der besseren Nachweisbarkeit halber wurde reines ^{233}U (Uranylnitrat) an Stelle von natürlichem Uran verwendet. Der Nachweis der gewanderten Zonen erfolgt durch Autoradiographie bzw. durch Zerschneiden der Filterpapierstreifen in kleine Segmente quer zur Wanderungsrichtung, die dann in einem α-Proportionalzähler gemessen werden. Abbildungen der Autoradiogramme von allen eluierten Papierstreifen werden angegeben und gezeigt, daß das $^{233}UO_2^{2+}$

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 417; vgl. diese Z. **147**, 369 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 877—880 (1955). Geolog. Survey Labs., Dpmt. of Mines, South Australia.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 936—944 (1955). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

durch Verteilungschromatographie von allen untersuchten Ionen leicht abzutrennen ist, ausgenommen von den folgenden: Ru^{3+}, Rh^{3+} (vorliegend als $^{106}RuCl_3$ + $^{106}RhCl_3$), WO_4^{2-} ($K_2{}^{185}WO_4$), Sn^{2+} ($^{113}SnCl_2$), $Sb^{3+,5+}$ ($^{124}SbCl_{3,5}$) und Hg^{2+} ($^{203}Hg[NO_3]_2$). Als optimale Bedingung für eine scharf begrenzte ^{233}U-Bande ergibt sich mindestens 1,75stündige Elution mit dem oben beschriebenen, vorher mit Wasser gesättigten, möglichst frisch bereiteten Eluant. Der R_f-Wert für $^{233}UO_2^{2+}$ wird im Mittel zu 0,95 gefunden, scheint jedoch von Fall zu Fall etwas zu variieren. Die verwendeten Radioisotope sind in einer Tabelle zusammengestellt. F. Weigel

Halogene. J. M. Peixoto-Cabral und H. Götte[1] beschreiben ein Verfahren zur *Mikrobestimmung von Fluor mit Hilfe von radioaktivem Phosphor (^{32}P)*, das auf folgender Überlegung beruht: Bringt man auf ein Chromatographiepapier einen Tropfen Zirkonoxychloridlösung auf und fügt ^{32}P-aktivierte Phosphorsäurelösung im Überschuß hinzu, so bildet sich mit ^{32}P markiertes Zirkonphosphat, das in der Faser fixiert bleibt, während sich die überschüssige Phosphorsäure mit einem Gemisch von Wasser, Trichloressigsäure und Isopropylalkohol herauslösen läßt. Wird das so vorbereitete Papier getrocknet und auf den Zirkonphosphatfleck ein Tropfen der auf F^- zu prüfenden Lösung gebracht, so entsteht ein Fluorozirkonatkomplex und eine äquivalente Menge Phosphorsäure wird frei. Diese kann wiederum eluiert und auf Grund ihrer Radioaktivität bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 2 μl einer 3,5%igen $ZrOCl_2$-Lösung werden auf einen Filtrierpapierstreifen (Sch. & Sch. 2040a) aufgebracht und mit 4 μl einer 4%igen $H_3{}^{32}PO_4$-Lösung (spez. Zählrohr-Aktivität $2 \cdot 10^6$ Imp./min/mg P) versetzt. Man läßt eintrocknen und chromatographiert anschließend aufsteigend mit einem Gemisch von 30 Vol-Teilen Wasser, 70 Vol-Teilen Isopropanol und 5 g Trichloressigsäure, wodurch überschüssige Phosphorsäure entfernt wird. Innerhalb einer Laufzeit von 14 Std wandert der Phosphorsäurefleck um 17 cm vom Ausgangspunkt fort, an dem der Zirkonphosphatfleck zurückbleibt. Der Papierstreifen ist dann wiederum zu trocknen. Nunmehr setzt man mit Hilfe einer geeichten Pipette 2 μl der auf Fluor zu untersuchenden Lösung auf den Zirkonphosphatfleck auf, läßt eintrocknen und chromatographiert abermals mit dem gleichen Lösungsmittel. Es wird so lange entwickelt, bis die durch das Fluor freigesetzte Phosphorsäure bis in die Mitte zwischen den beiden ursprünglichen Flecken (Zirkonphosphat und Phosphorsäureüberschuß) gewandert ist. Da das Lösungsmittel beim 2. Durchlauf schneller wandert, ist dies bereits nach etwa 2 Std der Fall. Die Größe des Flecks läßt sich entweder mit Hilfe eines Glockenzählers mit Spaltblende und Abtastvorrichtung für Papierchromatogramme oder direkt autoradiographisch bestimmen. Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure schneidet man den Fleck aus und eluiert die Aktivität nach Zusatz einer bekannten Menge inaktiver Phosphorsäure. Das Eluat ist auf ein Volumen von 10 ml zu bringen und im Flüssigkeitszähler zu messen. Kennt man die spezif. Zählrohraktivität der markierten Phosphorsäure, so läßt sich die im Eluat befindliche Phosphatmenge berechnen, aus der sich die Fluormenge direkt ergibt, da jedes Äquivalent Fluor 1 Äquivalent Phosphorsäure freisetzt. Dabei ist jedoch noch ein Blindwert in Abzug zu bringen, der bei der Elution fluorfreier Flecke auftritt und wahrscheinlich auf einer Desorption von H_3PO_4 vom Zirkonphosphat durch das Lösungsmittel beruht. Beleganalysen im Bereich 0,6—12 μg Fluor werden mitgeteilt, eine Eichkurve wird angegeben. Oberhalb von 4 μg Fluor ist die Zählrohraktivität eine lineare Funktion der Fluormenge; unter 4 μg Fluor tritt Abweichung von der Linearität auf. Na, K, Mg, Ca stören nicht; hingegen stört Fe, das das Fluor zu maskieren vermag. F. Weigel

[1] Z. Naturforsch. **10**b, 440—442 (1955). Inst. de Alta Cultura, Lissabon; Max-Planck-Institut Chem., Mainz.

Zur Mikroanalyse von Fluorid und Cyanid läßt sich nach B. B. Baker und J. D. Morrison[1] auch die *innere oder „Spontan"-Elektrolyse* verwenden, da die in entsprechend ausgesuchten Elementen gemessene Stromstärke der Konzentration dieser Anionen reproduzierbar proportional ist, wenn die Zeit zwischen Einschalten der Elektrolyse und Ablesen der Stromstärke konstant gehalten wird. — Zur *Cyanidbestimmung* eignen sich am besten eine Silberelektrode als Anode und eine Platinelektrode als Kathode, die als Drahtspiralen in ihrer Lage zueinander festgelegt sein müssen. 0,1 m Natronlauge dient als Elektrolyt. Bei konstanter Rührgeschwindigkeit wird der Strom eine oder mehrere Minuten nach dem Eintauchen beider Elektroden in die cyanidhaltige Natronlauge gemessen. Eichaufnahmen und Ermittlung des Blindwerts ermöglichen die quantitative Analyse. Bei geeigneter Wahl der Elektrodengröße entsprechen 2,6 μg Cyanid in 10 ml Natronlauge 17—18 μA. Bleibt der Cyanidgehalt unter $2 \cdot 10^{-5}$ m, so tritt auch kein Verlust durch Komplexbildung auf. Andere Anionen in Mengen bis zu 1000 μg stören mit Ausnahme von Hypochlorit und Sulfid nicht. — Die *Fluoridbestimmung* erfolgt am besten an einer kleinen Aluminiumanode (Draht von 3 mm Stärke und 12 mm Länge) und Platindrahtkathode in 0,2 m Essigsäure oder in fast gesättigter Benzoesäurelösung, letztere insbesondere bei kleinsten Fluoridmengen. Die Aluminiumanode wird vorteilhaft 2 min in 0,01 m Flußsäure gereinigt. Chloridhaltige Lösungen können nicht analysiert werden. NO_3^-, SO_4^{2-} und CN^- stören nicht, Phosphat und Sulfid haben geringen Einfluß. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 1 ppm. Fluorid.

K. Cruse

Das Verfahren zur Halogen-(Fluor-)-bestimmung durch Pyrohydrolyse bei 1000° C nach J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh[2] erfordert aus Platin und Quarz hergestellte, also kostspielige Apparaturen. C. D. Susano, J. C. White und J. E. Lee jr.[3] konstruierten nun einen wohlfeileren *Apparat aus Nickel und rostfreiem Stahl*, der den Pyrohydrolysereaktionen ebenfalls gut standhält. Mit der im Original abgebildeten und genau beschriebenen Vorrichtung führten die Verff.[3] 5000 Bestimmungen im Laufe von 22 Monaten durch, wobei das Reaktionsrohr etwa 3500 Std auf 1000° C erhitzt wurde. Erst dann mußte das Rohr ersetzt werden.

Die Bestimmung von aktivem Chlor (Hypochlorit) nach J. Vulterin und J. Zýka[4] erfolgt durch *potentiometrische Titration mit Hydrazinsulfatlösung (Hydrazinometrie)*[5]. Man kann direkt oder indirekt titrieren. Die *direkte Titration* führt man am besten in 5—10%iger Salzsäure bei einem Gesamtvolumen von 50 ml durch. Bei geringeren HCl-Konzentrationen ist die Potentialeinstellung zu langsam, in stärkerer Salzsäure (15%) erhält man zu niedrige Werte. In Essig- und Phosphorsäure ist die direkte Titration nicht durchführbar; in 20—50%iger Schwefelsäure dauert die Potentialeinstellung bis zu 5 min. — Günstiger ist die *indirekte Titration*, bei der man mit dem Hypochlorit durch Bromidzusatz Brom frei macht und dieses mit Hydrazinsulfatlösung titriert. Die Freisetzung des Halogens sowie die Titration erfolgen auch in sehr verdünnten Säuren augenblicklich und quantitativ. In 0,1 m Lösungen kann man das Verschwinden des Broms auch visuell beobachten. Die Titration mit 0,01 m Lösungen erfolgt potentiometrisch. Die indirekte Bestimmung ist in 1 bis 80%iger Essigsäure, 0,2—20%iger Schwefelsäure, 0,1—10%iger Salzsäure und 25 bis 45%iger Phosphorsäure möglich. Auf 50 ml Lösung braucht man etwa 0,5 g

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1306—1307 (1955). South. Res. Inst., Birmingham, Ala.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 342 (1954); vgl. diese Z. **144**, 393 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 453—454 (1955). Nat. Lab. Oak Ridge Tenn. (USA).

[4] Chem. Listy **49**, 767—769 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 804—809 (1955). Univ .Prag.

[5] Vgl. dazu diese Z. **148**, 142, 143 (1955).

KBr. Der Potentialsprung der direkten Titration liegt bei etwa +680 mV, der der indirekten um +600 mV. Die Analysenergebnisse von *Chloramin T*, *Chlorkalk* und *Dichlordimethyl-hydantoin* stimmen mit den jodometrisch gefundenen Werten gut überein. H. Kurtenacker

Zur Bestimmung kleiner Mengen Chlorat in Ammoniumperchlorat hat Ch. Eger[1] die bekannte Farbreaktion von Chlorat mit Brucin[2] zu einer quantitativen colorimetrischen Methode ausgearbeitet. Man mißt die Farbintensität bei 435 mμ. Die Methode ergibt ausgezeichnet genaue Werte bei Chloratgehalten unter 0,1%, bei größeren Gehalten bekommt man etwas zu niedrige Werte. Eisen stört nicht bis zu einem Gehalt von 0,005%, größere Eisenmengen müssen als Hydroxyd entfernt werden. Perjodat und Nitrat stören, Jodat stört nicht bis zu Gehalten von 0,033 Gew.-%. 0,1% NH_4Cl stört nicht. — *Ausführung.* Man füllt die notfalls filtrierte Lösung von etwa 10 g Ammoniumperchlorat auf 100 ml auf, bringt 1—5 ml dieser verdünnten Probelösung in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 10 ml eiskalter 30%iger Schwefelsäure, schüttelt, gibt 0,5 ml 5%iger Brucinlösung in Eisessig zu, hält 15 min bei 100° C im siedenden Wasserbad, kühlt mit Eis, füllt zur Marke auf und colorimetriert bei 10° C und 435 mμ. Die Färbung ist 2½ Std lang stabil. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man eine Lösung, die 5 g NH_4ClO_4 und 1,208 mg $KClO_3$ in 50 ml enthält. K. Brodersen

Nach Ch. Eger[3] wird die Brucinfärbung in der gleichen Weise zur quantitativen Bestimmung kleiner Nitroglycerinmengen, wie z. B. aus den chromatographisch gewonnenen Extrakten von Treibstoffen, benutzt. Die Empfindlichkeit beträgt 25 μg Nitroglycerin je ml.

Eine neue Methode zur Schnellbestimmung von Perchloraten mit einer Parr-Bombe wird von N. L. Crump und N. C. Johnson[4] vorgeschlagen. Sie ist gegenüber den bisher gebräuchlichen zeitraubenden Methoden als Doppelbestimmung in nicht mehr als 1 Std mit weniger als 1% Fehler durchführbar. — 0,1—0,2 g der Perchloratprobe werden mit etwa 5 g Natriumperoxyd in den Schmelztiegel einer Parr-Bombe gegeben. Der Tiegel wird mit dem Deckel verschlossen und die Mischung 1—2 min unter häufigem Klopfen auf die Wände kräftig geschüttelt, um das Perchlorat mit dem Peroxyd gut zu vermischen und ein Anhaften an den Wänden des Tiegels zu vermeiden. Auf diese Weise wird falschen Ergebnissen und apparativen Schäden durch örtliches Erhitzen bzw. möglicher Explosion vorgebeugt. Die Bombe wird dann so auf ein durchlochtes Asbestviereck gesetzt, daß nur der untere Teil des Schmelztiegels der Flamme ausgesetzt wird. In eine Vertiefung im Deckel der Bombe werden einige Milliliter Wasser gegeben, um den Schmelzvorgang beobachten zu können. Im allgemeinen ist das Schmelzen nach 4—5 min beendet, erkenntlich an dem Siedebeginn des Wassers. Als Sicherheitsmaßnahme wird hinter einer Glasscheibe gearbeitet. Die Bombe wird dann unter fließendem Wasser abgekühlt, der Inhalt mit Wasser in einem Becherglas gelöst, mit konz. Salpetersäure angesäuert und das Chlorid nach Volhard bestimmt. — Die Methode eignet sich für Routine-Untersuchungen bei Makro- und Mikromengen. Sigrid Hüttig

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1199—1200 (1955). Minist. Defence, Tel-Aviv (Israel).

[2] Wiscno, F.: Pharmaz. Post **50**, 381 (1917).

[3] Bull. Res. Council Israel **4**, 94 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1007—1008 (1955). Universal Match Corp., Ferguson 21, Mo. (USA).

Die elektrometrische Titration von Jodid mit Dichromat kann, wie M. N. Sastri und Ch. Radhakrishna Murty[1] in Bestätigung der Untersuchungen von C. R. Viswanadham und G. Gopala Rao[2] angeben, in Gegenwart von Oxalat als Katalysator bei sehr niedrigen Säurekonzentrationen (0,25 n Salz- oder Schwefelsäure) ausgeführt werden. 0,01 n bis 0,05 n Jodidlösungen wurden unter Verwendung einer glänzenden Platinspiralelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode titriert. Man erhält stets scharfe Endpunkte; der Potentialsprung im Endpunkt beträgt 80—100 mV für 0,10 ml 0,05 n Dichromatlösung. Zur Potentialeinstellung in der Nähe des Endpunktes ist $^1/_2$ Std notwendig. Oxalat muß mindestens in der dem Jodid äquivalenten Menge zugesetzt werden. Bei höheren Säurekonzentrationen als 0,25 n ist Salzsäure nicht befriedigend, dagegen kann Schwefelsäure auch dann angewendet werden. Oxalsäure wird nicht oxydiert. A. Kurtenacker

Mangan. *Zur volumetrischen Bestimmung von Mangan(II)* oxydieren es I. M. Issa und I. F. Hewaidy[3] in alkalischer Lösung mit H_2O_2 zu Mn^{IV} und titrieren dieses in saurem Medium mit Oxalsäure- oder $FeSO_4$-Lösung. Um die Oxydation vollständig bis zur vierwertigen Stufe durchzuführen, setzen Verff. Tellursäure zu, die Mn^{IV} komplex bindet. Ohne diesen Zusatz erhält man zu niedrige Werte, da sich dann festes Mangan(IV)-oxyd ausscheidet, das offenbar noch niederere Oxyde enthält. — *Arbeitsweise.* In der Probelösung, die 3—55 mg Mn enthalten und etwa 0,1 n an Säure sein soll, löst man 0,08 g Tellursäure für je 5 mg Mn, neutralisiert mit 5 m Natronlauge und gibt soviel davon hinzu, daß die Lösung 2,5 m an NaOH ist. Dann versetzt man mit etwa 0,2 ml 20 Vol%iger Wasserstoffperoxydlösung je 5 mg Mn und rührt oder schüttelt, bis die Lösung klar wird und eine rötliche Farbe erhält. Um überschüssiges H_2O_2 zu zerstören, erhitzt man etwa 10 min auf ungefähr 60° C und bringt schließlich fast zum Sieden. Zur heißen Lösung gibt man eine bekannte, überschüssige Menge (A ml) an 0,1 n Oxalsäurelösung und danach (nicht umgekehrt!) einen Überschuß von 2 m Schwefelsäure und titriert bei 60—80° C mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zurück. An Stelle von Oxalsäure ist auch $FeSO_4$ verwendbar. Man kühlt in diesem Falle die Lösung ab, säuert zuerst mit 2 m Schwefelsäure an, versetzt danach (nicht umgekehrt!) mit einer bekannten, überschüssigen Menge (A_1 ml) an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung und titriert ebenfalls mit 0,1 n Permanganatlösung zurück. Die Berechnung erfolgt nach: mg Mn $= 2{,}747 \cdot n \cdot (C - B)$; hierbei bedeuten n bzw. B die Normalität bzw. den Verbrauch der $KMnO_4$-Lösung und C die Anzahl Milliliter $KMnO_4$-Lösung, die A bzw. A_1 äquivalent sind. Um gute Resultate zu erzielen, ist es erforderlich, die Arbeitsvorschrift genau zu befolgen. — Die colorimetrische Auswertung des rotgefärbten Komplexes von Mn^{IV} und Tellursäure sowie die gravimetrische Manganbestimmung als MnO_2 wollen Verff. weiterhin untersuchen.

F. Schärtl

Zur Bestimmung von kleinen Manganmengen in Natronlauge versetzen T. Ito, K. Hara und Y. Hoshino[4] mit konzentrierter Schwefelsäure im Überschuß bei Anwesenheit von *Silberperjodat* und colorimetrieren die entstandene Permanganatfärbung. 10 μg Mangan in 100 ml konzentriert schwefelsaurer Lösung sind in 5 min auf $\pm$ 5% genau bestimmbar. In konzentriert schwefelsauren Lösungen sind die mit Kaliumperjodat erhaltenen Färbungen nicht so intensiv wie die mit Silberperjodat. In verdünnt schwefelsauren Lösungen erhält man instabilere Färbungen.

K. Brodersen

---

[1] Naturwissenschaften **42**, 511—512 (1955). Andhra Univ. Waltair (Süd-Indien).

[2] Current Sci. **11**, 102 (1942).

[3] Chemist-Analyst **44**, 70—71 (1955). Univ. Cairo (Ägypten).

[4] Jap. Analyst **4**, 353—356 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Tokyo Inst. Techn. (Japan).

Um Kaliumpermanganat und -dichromat nebeneinander maßanalytisch zu bestimmen, titrieren G. Gopala Rao und U. Muralikrishna[1] zunächst in der Kälte mit Oxalsäure bei Gegenwart von $MnSO_4$, wobei nur das Permanganat erfaßt wird. Anschließend wird mit einer Lösung von Mohrschem Salz der Gehalt an Dichromat gegen Diphenylbenzidin als Indicator ermittelt. — *Ausführung.* Zur Probelösung gibt man 10 ml Schwefelsäure (1:1) und 2 ml 0,025 m $MnSO_4$-Lösung, verdünnt auf etwa 100 ml und titriert mit einer eingestellten Lösung von Oxalsäure, bis die Lösung tiefgelb geworden ist. Dann fügt man 5 ml sirupöse Phosphorsäure (D 1,7) hinzu und titriert mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung das Dichromat, wobei 0,5 ml einer 0,1%igen Lösung von Diphenylbenzidin in konz. Schwefelsäure als Indicator zugegeben werden. G. Denk

Rhenium. D. I. Rjabčikov und A. I. Lazarev[2] berichten über Untersuchungen der *Reaktionen von Rhenium mit Thioharnstoff, Thiosemicarbazid und Diphenylthioharnstoff* und beschreiben die Zusammensetzung der dabei erhaltenen komplexen Rheniumverbindungen. Hierbei weisen sie die Möglichkeit einer Anwendung der Ionenaustauschchromatographie nach und schlagen das folgende *colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Rhenium mit Thioharnstoff* vor. Man säuert die Rheniumsalzlösung mit 5 ml Salzsäure (1,19) an, gibt 5 ml 5%ige wäßrige Thioharnstofflösung und 1 ml 20%ige Zinn(II)-chloridlösung (in Salzsäure) zu, verdünnt auf 25 ml und erhitzt nach dem Umrühren 5—10 min auf dem Wasserbade bei 65 bis 75° C. Nach dem Abkühlen wird mit Blaufilter Nr. 3 colorimetriert. Die Empfindlichkeit beträgt 10—15 μg Rh in 25 ml, der relative Bestimmungsfehler $\pm$ 5%. Die Ergebnisse sind besser, wenn man statt zu erhitzen 50—60 min stehen läßt. Vergleiche mit dem Rhodanidverfahren zeigten Übereinstimmung. Große Mengen oxydierender Stoffe wie NO_3^-, ClO_3^-, $Cr_2O_7^-$, MnO_4^-, BrO_3^- zerstören die Färbung. Die Anionen der Fluß-, Citronen-, Wein- und Oxalsäure, in Konzentrationen bis zu 1 Grammäquivalent je Liter, stören nicht, desgleichen nicht Ti^{3+}. Hingegen senken Hg^{2+}, Cd^{2+} und Bi^{3+} die Ergebnisse, während Mo^{VI} und W^{VI} sie steigern. Die störende Wirkung von Sb^{III} kann leicht durch Weinsäure behoben werden; Te, Se und As fallen in freiem Zustand aus und stören daher. — *Die oranyerote Komplexverbindung von Rhenium mit Thiosemicarbazid* entsteht unter ähnlichen Bedingungen; die Farbe entwickelt sich jedoch langsam. Daher ist die Reaktion zur Colorimetrie von Rhenium nicht zu empfehlen; zudem wird die Verbindung durch Amylacetat, Chloroform, Benzol, Benzin und Diäthyläther nicht extrahiert. — *Reaktion des Rheniums mit Diphenylthioharnstoff.* Zur Rheniumsalzlösung werden 5 ml Salzsäure (1,19), 1—2 ml 0,5%ige alkoholische Diphenylthioharnstoff- und 1 ml 20%ige $SnCl_2$-Lösung zugegeben. Man verdünnt auf 25 ml, rührt um und filtriert nach einstündigem Stehen durch ein Glasfilter Nr. 3. Erhitzen wirkt nicht beschleunigend. Man wäscht mit 25 ml 2 n Salzsäure unter Zusatz von 0,5 ml der Diphenylthioharnstofflösung, löst in Natronlauge oder 5%igem Ammoniak unter tropfenweisem Zusatz von Perhydrol. Im alkalischen Filtrat wurde Rh mit Kaliumrhodanid bestimmt mit einer Empfindlichkeit von 0,15 μg/ml. Mo^{VI} gibt hierbei keinen Niederschlag. Komplexbildende Stoffe (F-Ion, Oxal-, Wein-, Citronensäure) stören nicht. Die Verbindung ist in Äther, Chloroform, CCl_4 und Isoamylalkohol löslich. — Die Komplexverbindung von Rhenium mit Thioharnstoff wird bei Filtration durch Kationite entfärbt, nicht jedoch durch Anionite; hingegen wird die komplexe Rh-Rhodanidverbindung durch Anionite, nicht jedoch Kationite entfärbt. Dadurch wird der Anioncharakter der Rhodanid-, der Kationcharakter der Thioharnstoffverbindung (im gefärbten Teil) nachgewiesen. A. v. Wilpert

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 8—11 (1955). Andhra Univ., Waltair (Indien).
[2] Ž. anal. Chim. **10**, 228—235 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. SSSR, Moskau.

Eisen. Nach F. Brom[1] können *Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen nebeneinander mittels Papierelektrophorese* bestimmt werden. Das günstigste Milieu für die Trennung ist 0,1 n Schwefelsäure. Beide Ionen wandern zur Kathode aber Fe^{2+} mit größerer Geschwindigkeit. — *Ausführung.* Zur Elektrophorese dient ein üblicher Apparat, eine einfache Anordnung ist im Original beschrieben. Streifen 30×1 cm von Whatman Nr. 1 oder Sch. & Sch. Nr. 589[3], werden in 0,1 n Schwefelsäure getaucht und dann unter leichtem Druck zwischen gewöhnlichem Filtrierpapier abgepreßt. Nach Einhängen in den Apparat trägt man die Eisenlösung in einer geraden Linie an jener Stelle der Streifen auf, die den gleichen Potentialunterschied gegen beide Elektroden besitzt. Man legt eine Spannung von 360 V an, unterbricht die Ionophorese nach einer gewissen Zeit, entwickelt mit Cyanoferrat(II)- und α, α′-Dipyridyllösungen, die mit Pinsel aufgetragen werden, taucht kurz in Äthanol und trocknet an der Luft. Dann macht man das Papier durch Befeuchten mit Glycerin durchsichtiger und führt die Streifen zur Ausmessung an einem Photometer vorbei. Bei einem Potentialgefälle von 10 V/cm werden Lösungen von 0,5 g Fe^{3+}/l und 0,25 g Fe^{2+}/l schon nach 90 min in scharfe Zonen getrennt, die sich nicht nur in der Entfernung sondern auch in der Farbe (blau-rot) unterscheiden. Zwischen der Konzentration der Eisenlösungen und den Extinktionswerten besteht lineare Abhängigkeit. Für die analytische Auswertung sind breite und gleichmäßig dichte Bänder günstig. Scharfe bis linienförmige Bänder sind ungeeignet. A. Kurtenacker

R. F. Wilson und H. G. Lovelady[2] geben zur *amperometrischen Bestimmung von Eisen mit 1-Nitroso-2-naphthol* folgende *Vorschrift* an: Die Probe, 0,1—2,5 Mol Eisen in Lösung enthaltend, wird mit 5 ml 0,2%iger Gelatinelösung, 20 ml 2m Essigsäure-Acetatpufferlösung und 20 ml 95%igem Äthylalkohol gemischt und auf 100 ml aufgefüllt. Durch 20 ml dieser Lösung läßt man 15 min Stickstoff hindurchperlen und beginnt dann die Titration bei einem Potential der Quecksilbertropfelektrode von —0,5 V (t = 3,8 sec, m = 1,685 mg/sec, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 1,771 $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2}$ bei 66,4 cm Hg-Säule) und mit kleinen Zugaben der 1-Nitroso-2-naphtholllösung in 60%iger Essigsäure, die nach I. M. Kolthoff und A. Langer[3] mit Palladium(II)-chlorid eingestellt ist. Nach jeder Zugabe wird 1 min gerührt und 3 min bis zum Ablesen der Stromstärke gewartet. Vergleichbare Mengen Ca, Ni, Zn, Al und Cr stören die Analyse nicht, gleiche Mengen Pb führen zu einem um 4% erhöhten Reagensverbrauch, Ti fällt mit dem Reagens aus, stört dann aber die Eisenbestimmung nicht mehr. — *Zur Analyse von Gesteinen* mit 10—33% Fe wird mit konz. Salzsäure und darauffolgendem Hydrogensulfataufschluß gelöst[4], zum Sirup eingedampft, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Eisen viermal mit Äther extrahiert. Durch Schütteln mit Wasser wird es wieder dem Äther entzogen und wie oben beschrieben weiter behandelt. Diese besonders schnelle Analysenmethode arbeitet auf ± 0,28% genau und ist auf ± 0,1% genau reproduzierbar. K. Cruse

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Eisen(III) mittels aktivierter Reaktion benützen Gy. Almássy und M. Kávai[5] die durch α,α′-Dipyridyl aktivierte

[1] Chem. Listy **49**, 938—940 (1955) [Tschechisch]. Pädagog. höhere Schule, České Budějovice (Böhm. Budweis) (ČSR).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1231—1233 (1955). Southern Univ. Houston, Tex.(USA).

[3] J. Amer. chem. Soc. **62**, 3172 (1940); vgl. diese Z. **128**, 316 (1948).

[4] Scott: Standard Methods of Chemical Analysis, I., Van Nostrand, New York 1939.

[5] Magyar Kémiai Folyóirat. **61**, 246—248 (1955). [Ungarisch] (M. dtsch. Zus. fass.) Medizin. Univ. Debrecen (Ungarn).

Oxydation von Anilin durch die Eisen(III)-Ionen. Die gebildete rote Farbe von Eisen(II)-dipyridyl wird durch die rötlichviolette Farbe des Oxydationsproduktes des Anilins noch verstärkt. Für die Reaktion ist p_H 4,7 optimal, dieses wird mittels Bromphenolblau und Natriumacetat eingestellt. — *Ausführung.* 10 ml der höchstens 20 μg Eisen enthaltenden, höchstens 0,1 n sauren Lösung werden mit 0,5 ml Anilinhydrochloridlösung (10 ml frisch destilliertes Anilin mit 75 ml 20%iger Salzsäure und 15 ml Wasser), einem Tropfen Bromphenolblaulösung (0,1 g in 100 ml Alkohol) und so viel 15%iger Natriumacetatlösung versetzt, daß die Farbe von Gelb eben in schwach Blau übergeht. Nach Zugabe von 0,2 ml 0,75%iger alkohol. α,α'-Dipyridyllösung, wird die Lösung zwecks Beschleunigung der Oxydation 5 min im siedenden Wasserbad gehalten, dann abgekühlt und mit Wasser auf 15 ml ergänzt. Man mißt mit dem PULFRICH-Photometer (Filter S 50). Es können so bis 0,03 μg Fe/ml bestimmt werden, doch muß in einer Blindprobe der Eisengehalt der Reagentien ermittelt werden. J. PLANK

P. WEHBER[1] schlägt vor, bei der *komplexometrischen Eisenbestimmung* nach H. FLASCHKA[2] den Indicator Variaminblau B-Base, besonders bei längerer Titrationsdauer erst gegen Ende der Titration zuzusetzen, um eine irreversible Oxydation des Indicators durch Fe^{III}-Salz und damit Titrationsfehler zu vermeiden.

Die *Bestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure mit 0,01 m Eisen(III)-chlorid, lösung* gelingt nach WEHBER[1], wenn man im p_H-Bereich 4—5 unter Verwendung von Variaminblau B-Base als Indicator bei Zusatz von 2,2'-Dipyridyl titriert. (2,2'-Dipyridyl erhöht das Oxydationspotential der Eisen(III)-lösung und verschärft dadurch den Farbumschlag des Variaminblauindicators.) — *Ausführung.* Zu etwa 50 ml Probelösung fügt man 5 Tropfen 0,25%iger 2,2'-Dipyridyllösung in NH_3 (1:1) und 10%ige Natriumacetatlösung. Durch Zusatz von Salzsäure wird p_H 5 eingestellt. Man erhitzt auf 50° C, versetzt mit 1 Tropfen 1%iger Lösung von Variaminblau B-Base in 0,1 n Salzsäure unter Umschwenken und titriert mit 0,01m Eisen(III)-chloridlösung bis zum Farbumschlag von farblos bzw. gelblich nach Violett. Der p_H-Wert darf nicht unter 4 sinken! K. BRODERSEN

Die Trennung des dreiwertigem Eisens von zweiwertigen Metallen mit Hilfe des Ionenaustausches läßt sich nach J. A. R. GENGE, A. HOLROYD, J. E. SALMON und J. G. L. WALL[3] durchführen, wenn Phosphorsäure als komplexbildendes Eluiermittel verwendet wird. Bekanntlich bildet Phosphorsäure mit dreiwertigem Eisen sehr stabile komplexe Anionen, während zweiwertige Metalle, wie Mangan, Kupfer und Zink keine derartige Reaktion eingehen. Bindet man also auf einem Kationenaustauscher (z. B. Zeo Karb 225, 22—30 mesh) Eisen(III), Mangan, Kupfer und Zink und behandelt ihn dann mit Phosphorsäure vom ungefähren p_H-Wert 0,5, so wird nur das Eisen quantitativ eluiert. Die zweiwertigen Ionen können dann durch 3 n Salzsäure abgelöst werden. Der Austauscher (auch Amberlite IR 112) befindet sich in einer Schicht von 20 cm Höhe und 1,25 cm ⌀. Die Säuren durchlaufen die Säule mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 ml/Std. Um etwa 5 mVal Fe(III) zu eluieren, werden etwa 250 –280 ml Phosphorsäure gebraucht. Die mitgeteilten Analysenergebnisse sind gut. R. KLEMENT

Cyanoferrat(II). Nach R. V. DILTS und N. H. FURMAN[4] läßt sich $[Fe(CN)_6]^{4-}$ coulometrisch mit elektrolytisch erzeugten Cer(IV)-Ionen und amperometrischer

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 812—820. Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955).

[3] Chem. and Ind. **1955**, 357—358. Battersea Polytechnic, London, SW 11.

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1275—1277 (1955). Univ. Princeton, N. J. (USA).

Endpunktsanzeige wie folgt bestimmen: Zur Analyse von Proben mit etwa 1,8 μVal Cyanoferrat(II) werden zu 18 ml gesättigter Cer(III)-sulfatlösung in 2 n Schwefelsäure 3,0 ml 85%ige Phosphorsäure zugesetzt. Die Lösung wird 15 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Zwischen der 2 × 4 cm großen Platinanode und der 1 × 2 cm großen Platinkathode, die durch eine Glasfritte getrennt in 15%ige Ammoniumsulfatlösung taucht, wird dann ein Potential von 1,210 V eingestellt, das ist das Potential des Wendepunkts der Kurve für die potentiometrische Titration zwischen einer Platinindicatorelektrode und einer Quecksilbersulfatelektrode in 1 n Schwefelsäure. Nach Zugabe der Probe (in 2 n Schwefelsäure), die ebenfalls sauerstofffrei sein muß, wird mit Stromstärken zwischen 0,5 und 12 mA aus dem Stromversorger nach C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman [1] so lange Cer(IV)-Ion erzeugt, bis an einem nach W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman [2] zugeschalteten Gegenstromkreis kein Galvanometerausschlag mehr feststellbar ist, wofür besonders in der Nähe des Endpunktes stets etwa 5 min abgewartet werden müssen. Standardlösungen von Cyanoferrat(II) unter 0,01 n sind nicht hinreichend beständig, so daß die Probezugabe in konzentrierterer Lösung aus Mikrobüretten erfolgen muß. 1,7—62 μVal werden auf $\pm$ 0,40% genau erfaßt. K. Cruse

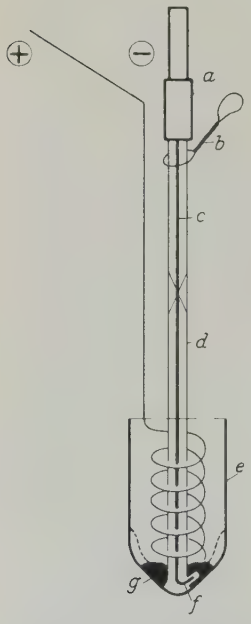

Abb. 1. Rotierende Quecksilberelektrode nach Tutundžić. a Leichtmetallaufsatz z. Rührwelle mit b Stromanschluß aus Platindraht; c Kupferdraht; d Glasrohr; e rotierender Becher als Elektrolysiergefäß; f eingeschmolzene Platindrahtspitze; g Quecksilber

Untersuchung der Fällungsreaktionen von Cyanoferrat(II) mit Silbersalz. G. A. Klejbs [3] titrierte 0,1 m Lösungen von Silbernitrat mit 0,1 m Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$ amperometrisch (rotierende Platin-Mikroelektrode, Kalomelelektrode) unter Zusatz von 0,05—0,03% Gelatine. Aus den Knickpunkten der Titrationskurve wurde festgestellt, daß zunächst normales Silbercyanoferrat(II) $Ag_4[Fe(CN)_6]$ ausfällt. Im weiteren Verlauf bildet sich (aus den K-Ionen und dem Ferrocyanid der Lösung) auch das Doppelsalz $KAg_3[Fe(CN)_6]$, das bei der umgekehrten Titration (Cyanoferrat(II) mit Silbernitrat) auch in Abwesenheit fremder Kaliumsalze entsteht und hierbei durch überschüssige Ag-Ionen in das normale (Ag_4) Silbercyanoferrat(II) umgewandelt werden kann, während vorher zugegebenes Natriumnitrat selbst bei einer Gabe von 2 mol/Liter die Zusammensetzung des normalen Silberferrocyanids nicht verändert. A. v. Wilpert

Kobalt, Nickel. Mit der Verwendung einer neuen rotierenden Quecksilberelektrode (Abb. 1) haben P. S. Tutundžić und D. Stojković [4] eine wesentliche Beschleunigung der *elektrolytischen Co-Bestimmung* erzielt. Wird der Becher *e*, der 16—25 g Quecksilber enthält, mit 10—15 ml Probelösung und 0,1 ml konz. Schwefelsäure gefüllt in Rotation versetzt und wird

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1030 (1951); vgl. diese Z. **136**, 128 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1662 (1951); vgl. diese Z. **137**, 370 (1952/53).

[3] Ž. anal. Chim. **10**, 244—250 (1955) [Russisch]. Luftfahrt-Inst. Kuibyšev.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 580—585 (1955). Univ. Belgrad (Jugoslav.).

gleichzeitig mit 2 A elektrolysiert, so kann eine Abscheidung von 27—216 mg Co bereits in 40—70 min erreicht werden, da nicht nur die Oberfläche der Quecksilberkathode durch die Fliehkraft in der angedeuteten Weise stark vergrößert, sondern da auch stets durch die starke Rührung eine gute Durchmischung des Quecksilbers und damit eine gute Amalgamierung von abgeschiedenem Co erfolgt. Die Stromstärke kann durch die Anordnung der Platinanode reguliert werden. Bei über 2 A sinkt die Stromausbeute. Entfärbung der Lösung tritt bereits *vor* Beendigung der Co-Abscheidung ein und kann nicht als Indication benutzt werden. Der Fehler liegt zwischen 0,12 und 0,29%. K. Cruse

Die Störungen, die die *Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-salz* durch eine Anzahl von Ionen erleidet, werden von W. H. Shipmen, S. C. Foti und W. Simon[1] näher untersucht. Die wichtigsten störenden Elemente sind Fe^{II}, Fe^{III}, Ce^{III}, Cr^{III} Cr^{VI}, Ni, Cu, V^{IV} und Sn^{II}. Die beobachteten Störungen können durch vier Methoden unschädlich gemacht werden, nämlich entweder durch Komplexbildung mit Kaliumfluorid oder Natriumacetat oder durch Ansäuern mit Salzsäure und Neutralisation mit Natriumacetat nach der ersten Entwicklung der Färbung oder durch einen Überschuß von Nitroso-R-salz. Mit Fluorid können praktisch alle Störungen ausgeschaltet werden. V^{IV} und Sn^{II} werden vorher mit Brom oxydiert. — *Ausführung.* Die Lösung mit etwa 40 μg Co stellt man mit einem Acetatpuffer auf p_H 5,5 ein, gibt unter Umständen 33%ige Kaliumfluorid- oder Natriumacetatlösung hinzu und versetzt mit einer Lösung von Nitroso-R-salz (0,5 g/100 ml). Dann erhitzt man zum Sieden, gibt 1 ml konz. Salpetersäure hinzu, verdünnt nach dem Erkalten auf 25 ml und mißt die Lichtabsorption bei 525 mμ gegen eine Blindlösung. G. Denk

E. Sudô[2] führt die *photometrische Mikrobestimmung von Kobalt* durch Messung der Absorption des blauen Komplexes aus, der *mit Antipyrin in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat* entsteht. In organischen Lösungsmitteln besitzt der Komplex ein starkes Absorptionsmaximum bei 630 mμ. Von den vielen organischen Lösungsmitteln, mit denen der Komplex ausgeschüttelt werden kann, ergibt ein Gemisch aus Äthylacetat und Benzol (5:1) die höchsten Extinktionswerte. Bei p_H-Werten zwischen 1,8 und 2,2 sind 1—100 μg Co neben 1 mg Mn, Mg, Ca, Al, As, Cr, Ni, Pb, Zn, Cd, Hg und Sn bestimmbar. Bis zu 8 μg Cu, 5 μg Fe oder 50 μg Bi neben 20 μg Co stören die Bestimmung nicht. Bei Einhaltung des angegebenen p_H-Intervalls ist die Art der verwendeten Säure (HNO_3, HCl, H_2SO_4) ohne Einfluß. Das Lambert-Beersche Gesetz ist unter den angegebenen Bedingungen erfüllt. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1—2 ml der Probelösung mit 10 ml 0,1 n Salzsäure, 4 ml 10%iger Ammoniumthiocyanatlösung und 5 ml 5%iger Antipyrinlösung, schüttelt mit 5 ml der Mischung von Äthylacetat und Benzol (5:1) aus und mißt in der organischen Phase bei 630 mμ. H. Kurtenacker

Das aus salzsaurer Lösung durch *Papierchromatographie* von Kupfer und Zink abgetrennte Kobalt[3] kann nach A. Lacourt und P. Heyndryckx[4] durch Messung der Lichtabsorption in Lösung oder photometrisch bestimmt werden. — Für die Messung der Absorption wird das Kobalt mit Salzsäure (1:1) vom Papier eluiert.

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1240—1245 (1955). U.S. Naval Radiological Defence Lab., San Francisco, Calif. (USA).

[2] Sci. Rep. Res. Inst., Tôhoku Univ. Ser. A **6**, 324—329 (1954); Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals.

[3] Lacourt, A., u. P. Heyndryckx: Mikrochim Acta (Wien) **1954**, 630; vgl. diese Z. **148**, 281 (1955/56).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 61—87. Univ. Brüssel (Belgien).

Die Lösung wird mit konz. Ammoniak neutralisiert, wieder mit 3 ml Salzsäure (1:1) angesäuert, dann mit 1,3 ml konz. Ammoniak, 0,2 ml einer Mischung aus Schwefelsäure und Phosphorsäure (1:1), 1 ml einer 0,1%igen Natriumacetatlösung, 0,5 ml einer 0,2%igen Lösung von Nitroso-R-salz und 0,5 ml Salpetersäure (D 1,42) versetzt. Die Extinktion wird bei 4400—5000 Å gegen eine Blindlösung, bestehend aus den Reagentien ohne das Nitroso-R-salz gemessen. Bei Mengen von 0,5 bis 10 μg Co beträgt der Fehler 5—6,5%. — Die photometrische Bestimmung, bei der die gleichen Mengen mit einem Fehler von etwa 2% ermittelt werden können, kann direkt auf dem Papier ausgeführt werden. Das mit der Ultrarotlampe getrocknete Chromatogramm bedampft man auf beiden Seiten zunächst mit Aceton und anschließend mit α-Nitroso-β-naphthol, gelöst in Aceton. Die Streifen werden wieder mit der Ultrarotlampe getrocknet und dann nach 30 min photometriert. Die quantitative Auswertung erfolgt unter Berücksichtigung der Größe der Flecken. - Bei einem anderen Verfahren, welches ebenfalls brauchbare Werte liefert, werden die Flecken mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff begast. — Versuche, das chromatographisch abgetrennte Kobalt mit Komplexon zu titrieren, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Zur komplexometrischen Bestimmung von Kobalt und Nickel trennen H. Flaschka und H. Abdine[1] zunächst von störenden Metallen durch Fällung mit Thioacetamid aus alkalischer Lösung, lösen die Niederschläge oxydierend und titrieren die Metalle mit Komplexonlösung. — *Ausführung. Nickel.* Zur neutralen oder schwach sauren Lösung des Nickelsalzes gibt man 1—2 g Ammoniumchlorid und einen Überschuß einer 2%igen Lösung von Thioacetamid, macht mit konz. Ammoniak stark alkalisch, kocht einige Minuten und filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel. Den schwarzen Niederschlag löst man in 2—3 ml konz. Salzsäure, die an Brom gesättigt ist, verdünnt auf 50—100 ml, reduziert mit einigen Kristallen Ascorbinsäure das überschüssige Brom und neutralisiert mit konz. Ammoniak gegen Methylrot. Nach Zugabe von 5 ml einer Pufferlösung, die 13,5 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml enthält, kann mit 0,1 m Komplexonlösung das Nickel gegen Murexid als Indicator (1 Teil festes Murexid + 100 Teile festes NaCl) titriert werden. — *Kobalt.* Man löst den in gleicher Weise ausgefällten Niederschlag bei Siedetemperatur in Königswasser, verdünnt auf 50—100 ml, gibt 1—2 g Natriumacetat hinzu, neutralisiert mit konz. Ammoniak gegen Methylrot und setzt Murexidpulver und anschließend so viel Pufferlösung hinzu, bis die Lösung wieder gelb ist. Dann titriert man mit 0,1 m Komplexonlösung bis zur Rotfärbung und versetzt mit einigen Tropfen Pufferlösung. Ändert sich dabei die Farbe, so wird weiter Komplexon- und Pufferlösung hinzugefügt, bis die Farbe bestehen bleibt. Hierauf wird mit Komplexonlösung bis zum tiefvioletten Endpunkt titriert. G. Denk

Nach M. Ishibashi, T. Fujinaga, T. Tatsumi und K. Hirose[2] läßt sich *Nickel in Gegenwart von Zink elektrolytisch bestimmen*, wenn in alkalischer Lösung mit kontrolliertem Potential von — 0,95 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode elektrolysiert wird. Bis zu 150 mg Zn in 300 ml Lösung stören die Analyse nicht, wenn in einer Lösung gearbeitet wird, die 1 m an Ammoniak und je 0,1 m an Ammoniumsulfat und an Natriumsulfit ist, und wenn die Temperatur zwischen 80° und 90° C gehalten wird. Als Kathode kann eine Nickel- oder eine Kupfernetzelektrode dienen. K. Cruse

[1] Chemist-Analyst **44**, 30—31 (1955). Univ. Graz (Österreich).

[2] Jap. Analyst **4**, 365—367 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).

Platinmetalle. Eine Literaturübersicht über die *Extraktionsanalyse der Platinmetalle und Gold* gibt W. A. E. McBryde[1]. Die Arbeit enthält 39 Literaturstellen, die die Extraktion der Halogenokomplexe der Edelmetalle mit organischen Stoffen, die der Zinn(II)-chloridkomplexe der Edelmetalle, die Verteilung von OsO_4 zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, die Extrahierbarkeit von Komplexen der Edelmetalle mit organischen Reagentien durch organische Lösungsmittel und auch die Verteilung der Edelmetalle bei reduzierenden Schmelzflüssen betreffen.

K. Brodersen

Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Metalle eines Platinerzes wird von R. Fournier[2] beschrieben. Eine qualitative Trennung der *Elemente Pt, Pd, Rh* und *Au* wurde auf Whatman-Filter Nr. 1 (mit Butanol gesättigt) mit einem Gemisch von 10 ml Salzsäure, 10 ml Salpetersäure und 80 ml Wasser als Lösungsmittel im aufsteigenden Verfahren erreicht. Die Flecke wurden mit Schwefelwasserstoff sichtbar gemacht. — Für die quantitative Bestimmung wurden 0,01 ml der Lösung mit den drei Metallen Pt, Pd und Rh ebenso chromatographiert. Zur Auswertung wurden die Flecke aus dem Papier geschnitten und eluiert. Platin und Rhodium wurden mit $SnCl_2$ reduziert, Pd mit KJ umgesetzt. Die Messungen erfolgten im Spektrophotometer. Mit dem Verfahren wurden Mengen von 50 bis 250 μg bestimmt.

G. Denk

Nachweis und Bestimmung von Mikromengen Palladium gründen T. Shiokawa, T. Kambara und M. Yagi[3] auf die Katalyse der Reduktion von Molybdat (I), Phosphorwolframat (II) oder Silicowolframat (III) mit Natriumphosphit, die schon durch Mikromengen zweiwertigen Palladiums bewirkt wird. Durch Messung der Bildungsgeschwindigkeit des dabei entstehenden Molybdänblaus (I) bzw. Wolframblaus (II, III) können noch folgende Mengen Pd nachgewiesen bzw. bestimmt werden: I: 0,05 μg; 4—11 μg. II: 0,11 μg; 10—50 μg. III: 0,06 μg; 3—7 μg.

F. Schärtl

Zur polarographischen Bestimmung von Palladium in ammoniakalischer Lösung wird eine am besten etwa $3 \cdot 10^{-4}$ m Probe nach R. F. Wilson und R. C. Daniels[4] mit etwas Gelatinelösung versetzt (2 ml 0,2%ig), in 5 ml 2 m Ammoniak-Ammoniumchloridlösung aufgenommen, auf 25 ml aufgefüllt, mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und polarographiert ($t = 3{,}7$ sec, $m = 1{,}847$ mg/sec bei $-1{,}10$ V, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}872$ $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2}$; 50,8 cm Hg-Säule). Die Stufenhöhe bei $-1{,}10$ V ist im Bereich 0,2—$2{,}7 \cdot 10^{-3}$ m Lösung der Konzentration proportional, wenn der Grundstrom eliminiert wird. Das Halbstufenpotential liegt bei $-0{,}82$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Sind Pt, Ir und Rh zugegen, dann wird das Palladium zweckmäßig nach G. H. Ayres und E. W. Berg[5] mit Dimethylglyoxim gefällt, filtriert und der Niederschlag in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und in 0,1 m Salzsäure aufgenommen. Aliquote Mengen werden dann in Ammoniakpufferlösung wie oben polarographiert. Der Fehler der Methode liegt unter 1%. Die Diffusionsstromkonstante in 0,4 m Ammoniakpufferlösung wird zu 3,76 ermittelt.

K. Cruse

---

[1] Analyst (London) **80**, 503—508 (1955). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

[2] Rev. Métallurgie **52**, 596—602 (1955).

[3] Jap. Analyst **4**, 224—230 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Shizuoka (Japan).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 904—906 (1955). Texas Southern Univ., Houston, Tex.

[5] Analyt. Chemistry **25**, 980 (1953); vgl. diese Z. **145**, 300 (1955).

Um Palladium in den beim Probierverfahren erhaltenen Bleikörnern zu bestimmen, lösen J. G. Fraser, F. E. Beamish und W. A. E. McBryde[1] die Probe in Salpetersäure, führen Mengen bis zu 1 mg Pd mit Dimethylglyoxim in eine Komplexverbindung über, extrahieren diese mit Chloroform und ermitteln das Palladium nach Zerstörung der organischen Substanz colorimetrisch mit Kaliumjodid. Eisen, welches die Extraktion stört, wird durch Komplexon maskiert. Mengen bis 5 mg Pd werden durch doppelte Fällung mit Salicylaldoxim von Blei getrennt und gravimetrisch bestimmt. – *Ausführung.* Man löst das Bleikorn in 90 ml Salpetersäure (1:2), dampft zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf. Bei Anwesenheit von Eisen gibt man 0,5 g Komplexon hinzu. Dann schüttelt man mit 3 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Dimethylglyoximnatrium durch, läßt 1 Std stehen und schüttelt dann 4mal mit Chloroform (50, 25, 15 und 10 ml) aus. Die Chloroformextrakte verdampft man zur Trockne, gibt 12 ml einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure (1:1) hinzu, erhitzt bis SO_3-Nebel entweichen, verdünnt und wiederholt das Abdampfen 3mal. Zum Schluß setzt man 25 ml Wasser zu, filtriert und fügt für je 100 μg Pd 1 ml KJ-Lösung (500 g KJ + 5 ml Ammoniak im Liter) hinzu, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Färbung bei 408 mμ. — Zur Bestimmung größerer Mengen Pd (> 1 mg) filtriert man die wie oben erhaltene, schwach salpetersaure Lösung der Probe, versetzt das Filtrat mit 10 ml einer heiß gesättigten Lösung von Salicylaldoxim, läßt den Palladiumniederschlag 1 Std auf dem Wasserbad stehen, filtriert, verascht im Porzellantiegel, reduziert im H_2-Strom und läßt unter N_2 erkalten. Den Rückstand löst man mit 50 ml Königswasser, dampft 2mal mit Königswasser und 3mal mit Salzsäure zur Trockne ein, löst dann den Rückstand in 8 ml heißer Salzsäure (1:32), verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird auf 100 ml verdünnt, die gesamte Fällung wiederholt, durch Porzellanfiltertiegel filtriert, bei 115° C getrocknet und gewogen. G. Denk

Über eine spektrophotometrische Rutheniumbestimmung durch Messung der Farbe des Kaliumperruthenates berichtet G. A. Stoner[2]. — *Ausführung.* Legierungen werden mit möglichst wenig Salpeter- oder Salzsäure gelöst. Man filtriert vom

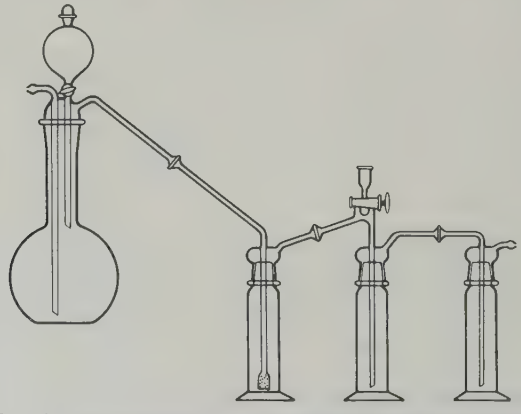

Abb. 1. Destillationsapparat zur Rutheniumbestimmung nach Stoner

[1] Analyst. Chemistry **26**, 495—498 (1954). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1186—1187 (1955). The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

Unlöslichen ab, verascht dieses im Platintiegel, schließt mit Hydrogensulfat auf, laugt aus, vereinigt mit der Hauptlösung und raucht mit Schwefelsäure ab. Silicatische Erze schließt man mit Natriumcarbonat auf und säuert mit Schwefelsäure an. Die so vorbereitete Lösung bringt man in den Kolben der Destillationsapparatur (Abb. 1), gibt 5 Tropfen konz. Salzsäure, 1 ml 85%ige Phosphorsäure, 10 ml 70%ige Perchlorsäure und 1 g Natriumbismutat zu und setzt die Apparatur schnell zusammen. Die drei Waschflaschen enthalten je 50,0 ml 2,0 m Kalilauge. Nun leitet man langsam Luft mit 2 Blasen je Sekunde durch und hält 30 min lang bei gelindem Sieden. Nach dieser Zeit überführt man den Inhalt der ersten Waschflasche in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach einer Wartezeit von 30 min bestimmt man die Absorption in 10 mm-Küvetten gegen Wasser bei 380 mμ. Die Eichkurve stellt man bei steigenden Mengen Rutheniumtestlösung (2,00 mg Ru/ml) unter den gleichen Bedingungen auf. Die Farbe erfüllt von 0—12 mg Ru/100 ml das Lambert-Beersche Gesetz. Wenn Osmium zugegen ist, muß dieses vorher entfernt werden. Dazu versetzt man die Probelösung mit 25 ml konz. Salpetersäure und leitet 1 Std lang Luft durch die Lösung, wenn das Osmium als Osmat oder als Bromoosmat vorliegt. Bei Anwesenheit von Chloroosmat muß 7—8 Std durchgeleitet werden, um alles Osmium als Tetroxyd zu verflüchtigen. Anschließend raucht man mit Schwefelsäure ein und verfährt wie oben beschrieben. — Die Methode wurde zur Bestimmung von 0,1% Ru in Uranlegierungen angewendet. Der Analysenfehler betrug 2% des Sollwertes. Verschiedene Rutheniummengen als Testlösungen, die zu 2 g Silicat-Erzaufschlüssen gegeben wurden, zeigten ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

H. Pohl

W. M. MacNevin und W. B. Crummett[1] haben gefunden, daß sich die *Platinmetalle Palladium, Platin, Rhodium und Iridium mit Hilfe von Ionenaustauschern trennen lassen.* Die komplexen Chloride der genannten Metalle werden von Anionenaustauschern, wie Amberlite IR 4B oder Dowex 1 oder 2 gebunden. Da andererseits der Amminkomplex des Palladiums $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ durch den Kationenaustauscher Amberlite IR 100 festgehalten wird, kann eine Trennung der genannten Metalle unter Verwendung von Ionenaustauschern ausgeführt werden. — *Trennung des Palladiums von Iridium.* Diese Trennung gelingt am besten mit Hilfe des Kationenaustauschers Amberlite IR 100. Das Gemisch der komplexen Chloride ($[IrCl_6]^{3-}$ und $[PdCl_4]^{2-}$) wird mit Ammoniak behandelt. Hierbei bleibt das Chloroiridiat(III) unverändert, während sich das Chloropalladiat(II) in Tetrammin-palladium(II)-Kation $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ verwandelt. Vom Austauscher wird das Palladium quantitativ gebunden, aber das Iridium läuft vollständig hindurch. Das Palladium wird dann mit 1 m Salzsäure eluiert. — Bei Verwendung von Anionenaustauschern treten verschiedene Schwierigkeiten auf. — *Trennung des Palladiums von Platin.* Diese Trennung gelingt quantitativ bei Anwendung von Amberlite IR 100. Das Gemisch der komplexen Chloride wird durch Behandlung mit Ammoniak in komplexe Ammoniakate übergeführt, die vom Austauscher gebunden werden. Zuerst wird das Platin eluiert durch ein Gemisch aus Ammoniak und Ammoniumchlorid, das an beiden Komponenten je 0,025 m ist. Danach wird das Palladium durch 1 m Salzsäure abgelöst. — *Trennung des Palladiums von Iridium und Platin.* Aus einer Mischung von $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ und $[IrCl_6]^{3-}$ wird von Amberlite IR 100 nur das Palladium quantitativ zurückgehalten, Iridium läuft vollständig hindurch, und Platin kann, wie oben erwähnt, eluiert werden. — *Die Trennung des Rhodiums von Iridium* ist nicht vollständig geglückt. Rhodium wird nur zu 95% wiedergefunden, wenn auch in spektralanalytisch reinem Zustande[2]. — *Trennung von Palladium,*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1628—1630 (1953). State Univ., Columbus, Ohio.

[2] Vgl. die folgenden Referate.

Platin, Rhodium und Iridium. Die komplexen Chloride der 4 Metalle werden mit Ammoniak behandelt. Aus dieser Lösung wird durch Amberlite IR 100 nur Palladium quantitativ gebunden, die anderen 3 Metalle laufen vollständig hindurch. Der Durchlauf wird noch einmal mit Ammoniak behandelt. Von Dowex 2 werden alle 3 Metalle quantitativ gebunden. Beim Eluieren mit dem Gemisch aus Ammoniak und Ammoniumchlorid (je 0,025 m) bleibt Iridium gebunden, aber Rhodium wird freigemacht, und danach folgt Platin. Die Trennung ist aber unvollständig insofern, als das Platin schon erscheint, wenn erst 95% des Rhodiums eluiert sind. — Die Autoren haben keine genauen experimentellen Angaben, vor allen Dingen nicht über die verwendeten Austauscherformen gemacht.

Rhodium und Iridium können *durch Ionenaustausch* nach den Erfahrungen von M. L. Cluett, S. S. Berman und W. A. E. McBryde[1] getrennt werden, wenn die komplexen Chlorosalze zuerst von einem Anionenaustauscher gebunden und dann nacheinander eluiert werden. Durch salzsaure 2%ige Natriumchloridlösung wird zuerst das Rhodium entfernt, während das Iridium durch aufeinanderfolgende Behandlung des Austauschers mit 5 m Ammoniak und 6 m Salzsäure abgelöst wird. Das Verfahren ist aber nur brauchbar, wenn dafür gesorgt wird, daß das Iridium mit Sicherheit in der Oxydationsstufe vier vorliegt. Das wird durch einen Zusatz von Bromwasser zur Analysenlösung bewirkt. Als Austauscher wird Amberlite IRA-400 p. a. in der Chloridform verwendet. Es ist zweckmäßig, den Austauscher mit m Natriumchloridlösung zu behandeln und in einer solchen aufzubewahren. — *Vorschrift zur Trennung von Rh und Ir.* Hexachlororhodat(III) und Hexachloroiridat(IV) mit Metallmengen zwischen 10 und 50 mg Rh und ebensoviel Ir werden in 200 ml 0,1 m Salzsäure, die 2%ig an Natriumchlorid ist, gelöst. Man fügt soviel gesättigtes Bromwasser hinzu, daß die Mischung davon 5 Vol-% enthält. Diese Lösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von etwa 25 ml/Std durch eine Säule mit einer 7—10 cm hohen und 12 mm im Durchmesser dicken Schicht des Austauschers laufen. Das Rhodium wird quantitativ durch 500 ml der zur Bereitung der Probelösung verwendeten Salzsäure-Natriumchloridlösung eluiert. Iridium wird dann durch 500 ml 5 m Ammoniak und danach durch 300 ml 6 m Salzsäure eluiert. Bei Metallmengen von je 50 mg und mehr müssen die Mengen der Eluierflüssigkeiten vergrößert werden. — Die feste Bindung des Chloroiridates an den Anionenaustauscher ist wahrscheinlich auf die Bildung schwer- oder unlöslicher Salze vom Typus $(R_4N)_2IrCl_6$ zurückzuführen. — Das Verfahren kann im Laufe der systematischen Trennung der Platingruppe verwendet werden. Es ist im Vergleich mit bekannten Verfahren sehr einfach.

Ein anderes einfaches Verfahren zur *Trennung von Rhodium und Iridium durch Ionenaustausch* beschreiben E. W. Berg und W. L. Senn jr.[2]. Die Methode gründet sich auf das Verhalten der Thioharnstoffkomplexe von Rhodium(III) und von Iridium(IV) gegen einen Kationenaustauscher. Der Iridiumkomplex verhält sich als Anion und läuft durch die Säule hindurch, während der kationische Rhodiumkomplex vom Austauscher gebunden wird. Dieser wird durch 6 m Salzsäure bei 74° C eluiert. — *Arbeitsvorschrift.* Der Kationenaustauscher Dowex 50 W-X 8 (50—100 mesh) wird in üblicher Weise durch 3 m Salzsäure in die H-Form gebracht und in einer Schicht von 17,5 × 1,4 cm angewendet. Die Probe, die etwa 5 mg Rh und 3 mg Ir enthält, wird mit Königswasser zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,3 m Salzsäure aufgenommen, und zu der auf dem Wasserbad erhitzten Lösung wird fester Thioharnstoff zugefügt. Das Erhitzen

[1] Analyst (London) **80**, 204—209 (1955). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1255—1256 (1955). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

wird 1 Std lang fortgesetzt, während das Volumen der Mischung durch Zufügen von 0,3 m Salzsäure konstant gehalten wird. Nach dem Abkühlen läßt man die Lösung mit einer Tropfgeschwindigkeit von 2—3 ml/min durch die Säule laufen. Der farblose Durchlauf enthält das Iridium. Die Säule wird mit 3 m Salzsäure bei Raumtemperatur gewaschen. Dann wird das Rhodium durch 6 m Salzsäure bei 74° C eluiert. Iridium und Rhodium werden spektralphotometrisch bestimmt. Beide Metalle werden vollständig (100%) erfaßt. R. KLEMENT

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Bestimmung von Carbonsäureamiden erfolgt nach einer von S. SIGGIA und C. R. STAHL[1] ausgearbeiteten Methode durch Reduktion zu den entsprechenden Aminen mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid. Die entstandenen Amine werden aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat titriert. Die neue Methode ist anwendbar auf aliphatische Amide von niedrigem Molekulargewicht bis zu Fettsäureamiden, aber auch auf andere Typen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2%, oft auch $\pm$ 1%, je nach Amid. Es werden 2 Arbeitsweisen empfohlen. — *Verfahren A.* Eine Einwaage, entsprechend etwa 0,0006 Mol des Amids, gibt man in einen Kjeldahl-Kolben (100 ml) und fügt 5 ml Lithiumaluminiumhydrid-Reagens zu ($LiAlH_4$ mehrere Stunden mit 500 ml wasserfreiem Äther unter Rückfluß gekocht, ungelöste Teilchen beim Auskühlen absetzen gelassen und vor Luftfeuchtigkeit geschützt), worauf man die Lösung 15 min bei Raumtemperatur stehen läßt. Dann verbindet man den Kolben mit der Kjeldahl-Destillationsapparatur, die als Vorlage genau 50 ml 0,02 n Schwefelsäure enthält. Der Kühlervorstoß muß in die Lösung eintauchen. In das Reaktionsgemisch gibt man tropfenweise Wasser, um den $LiAlH_4$-Überschuß zu zersetzen, fügt dann 10 ml 6 n Natronlauge hinzu und beginnt mit der üblichen Kjeldahl-Destillation. Nach dem Abdestillieren von 50 ml titriert man mit 0,02 n Natronlauge auf Grün gegen den Methylpurpurindicator (nach FLEISHER: Burrell Corp., Pittsburgh, Pa.) zurück. — *Verfahren B.* Man versetzt 0,0006 Mole Amid im 200 ml-Rundkolben mit 10 ml Reagens, erwärmt auf dem Dampfbad unter Rückfluß 30 min, kühlt auf Raumtemperatur ab und zersetzt den Reagensüberschuß wie bei Verfahren A angegeben. Danach spült man die Kolbenwandungen mit etwa 10 ml Wasser ab und fügt 5 ml 6 n Natronlauge hinzu. In den Kolben gibt man einige Siedesteinchen und 25 ml Äthylenglykol und schließt an das in Abb. 1 skizzierte Destillationsgerät an. Man destilliert rasch bis fast zur Trockne, läßt nochmals 25 ml Äthylenglykol durch den Stopfen zufließen, ohne das Sieden zu unterbrechen und wiederholt dies bis 100 ml abdestilliert sind. Den Kühler spült man mit etwa 50 ml heißem Isopropanol und titriert Destillat und Waschflüssigkeit potentiometrisch mit 0,02 n Schwefelsäure. H. FREYTAG

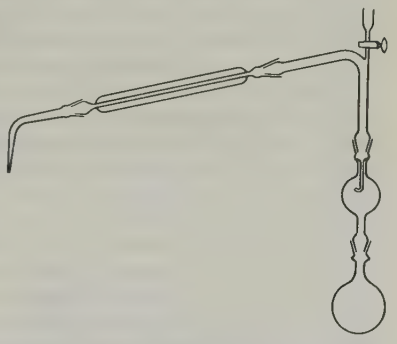

Abb. 1
Destillationsapparatur zur Carbonsäureamid-Bestimmung nach SIGGIA und STAHL

[1] Analyt. Chemistry **27**, 550—552 (1955). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Hippursäure (HS), α-Amino-HS, β-Amino-HS und N-Acetyl-amino-HS führen G. L. Haberland, F. Bruns und K. I. Altman[1] *papierchromatographisch* durch. Auf Whatman Nr. 1-Papier wird mit dem System n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1) chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront 40 cm vom Startpunkt entfernt ist. Nun wird der 1 Std an der Luft getrocknete Streifen mit einer 4%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Acetanhydrid besprüht und nochmals 1 Std lang getrocknet. Durch anschließendes 1,5 min langes Erhitzen auf 155° C wird die Azlactonbildung durchgeführt. Die Flecken werden ausgeschnitten und 3mal mit je 2 ml Methanol eluiert, worauf die optische Dichte ihrer Lösungen bei 460—480 mμ (ihren Absorptionsmaxima, Diagramm im Original), ermittelt wird. Durch Vergleich mit den unter Verwendung von reinem, kristallisiertem Material nach analoger Technik hergestellten Standardkurven lassen sich die Komponenten quantitativ bestimmen.

K. Söllner

Histamin. *Kleinste Histaminmengen* (0,2—2 μg) lassen sich nach F. Schmidt und I. Gruhn[2] colorimetrisch bestimmen, wenn man die Kupplungsreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin oder mit Diazobenzolsulfosäure, die sonst mehrere Farbprodukte ergibt, unter genau definierten Bedingungen durchführt. Der p_H-Wert der Reaktionslösung muß durch Zugabe eines Borsäure-Sodapuffers (p_H 11) auf 9,8 eingestellt werden; die Kupplung muß bei 0° C erfolgen, wobei nach 7 min die maximale Farbintensität erreicht wird, die durch Zusatz von Äthanol stabilisiert werden kann. Die so hergestellten Farbstofflösungen gehorchen dem Lambert-Beerschen Gesetz, ihre Extinktion kann mit Filter S 50 (oder S 53) im Zeiss-Pulfrich-Photometer bestimmt und gegen Eichlösungen verglichen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchungsmethodik wird von den Verff. in Aussicht gestellt.

Nach F. Schmidt und D. Vorheier[3] kann *Histamin* (H) *papierchromatographisch von Histidin (I), Tyrosin (II) und Tyramin (III)* getrennt werden, wenn man für die aufsteigende Entwicklung auf Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043b das von Partridge empfohlene Lösungsmittelsystem Butanol-Eisessig-Wasser (A) oder mit 1%iger Ammoniaklösung gesättigtes Isobutanol (B) benützt, wobei die Laufzeit für A 15 Std, für B 20 Std beträgt. Durch Besprühen der lufttrockenen Chromatogramme mit Borsäure-Sodapuffer, dann mit diazotierter Sulfanilsäure erscheinen H und I als erdbeerrote, II und III als rotbraune Flecke, die durch Aufsprühen von 96%igem Äthanol lange Zeit beständig bleiben. Bei Verwendung von A gelingt die Trennung von H und I nicht, während mit B eine glatte Entmischung der 4 Komponenten erfolgt (R_f-Werte im Original), wobei die Erfassungsgrenze für H 0,1 μg beträgt und eine Störung durch Kochsalz, Globulin, Albumin, Glucose, Calcium- und Phosphat-Ionen sowie durch menschliches Serum nicht erfolgt. Schneidet man den H-Flecken (R_f-Wert für A: 0,12, für B: 0,32) aus und eluiert ihn mit 1 ml 0,001 n Salzsäure, so kann man H mit einer Genauigkeit von 90—96% nach der vorstehenden Methode colorimetrisch ermitteln. K. Söllner

Bestimmung von Zuckern. *Zur cerimetrischen Bestimmung von Zuckern* empfehlen A. A. Forist und J. C. Speck jr.[4] die zwei Modifikationen des von G. F. Smith und F. R. Duke[5] angegebenen Verfahrens mit Cer(IV)-perchlorat, das diese

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **15**, 578—581 (1954). Univ. Rochester.
[2] Naturwissenschaften **42**, 391—392 (1955). Univ. Jena.
[3] Naturwissenschaften **42**, 392 (1955). Univ. Jena.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 1166 (1955). Stat. Coll., East Lansing, Mich. (USA).
[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 558 (1941); **15**, 120 (1943).

zur Bestimmung von Glycerin, Glucose und Saccharose angewendet hatten. — *Ausführung.* 1. Man fügt zu nicht mehr als 5 ml einer wäßrigen Probelösung mit 18—36 mg des Zuckers 20 ml 0,28 n Cer(IV)-perchloratlösung in 4 m Perchlorsäure[1], läßt 1 Std bei 25° C ausreagieren, fügt 25 ml 0,18 n Natriumoxalatlösung in 0,1 m Perchlorsäure hinzu und titriert schließlich den Oxalatüberschuß mit 0,03 n Cer(IV)-perchloratlösung in 2 m Perchlorsäure gegen Nitro-Ferroin als Indicator zurück. — 2. Man versetzt 5 ml der Probelösung, die 15—21 mg Zucker enthält, mit 10 ml der obigen 0,28 n Cer(IV)-perchlorat-Reagenslösung, oxydiert 1 Std bei 25° C, fügt 1 Tropfen 0,01 m Osmiumsäurelösung in 0,1 m Schwefelsäure hinzu, läßt 15 ml 0,13 n Natriumarsenitlösung folgen (13,0 g AsO_3 + 10 g Na_2CO mit Wasser auf 2 Liter aufgefüllt) und titriert den Arsenitüberschuß mit 0,01 n Cer(IV)-perchloratlösung in 2 m Perchlorsäure gegen Nitro-Ferroin als Indicator zurück. — Beide Methoden ergaben bei der Bestimmung von *d-Glucose*, *d-Xylose* und *d-Ribose* gute Werte (36,0 ± 0,1 mg statt 36,03 mg). *d, l-Glyceraldehyd* braucht 4 Std zur vollständigen Oxydation, die nach 1stündiger Oxydation erhaltenen Werte sind zu niedrig. H. Kurtenacker

R. M. McCready und E. A. McComb[2] messen zur *quantitativen Bestimmung von Zuckern auf Papierchromatogrammen* die *Lichtreflexion*[3] der Flecken im Vergleich zum zuckerfreien Papieruntergrund. Die Chromatogramme werden auf übliche Weise nach dem aufsteigenden Verfahren gewonnen. Dieses liefert in Verbindung mit dünnem Papier verhältnismäßig dichte, scharf begrenzte Flecke, welche besonders dann erforderlich sind, wenn sie ganz gemessen werden sollen. Gewöhnlich ziehen es aber die Verff. vor, an engbegrenzten Bereichen das Maximum der Färbung eines Flecks zu bestimmen (Mittel aus Messungen an mehreren Stellen des farbintensivsten Bereiches). Das Papier wird mit schräg einfallendem Licht bestrahlt; gemessen wird senkrecht zur Papierebene, um möglichst wenig gespiegeltes (ungefärbtes) Licht mitzuerfassen. Die Gleichmäßigkeit der Färbung hängt von der gleichmäßigen Auftragung des Zuckerreagenses ab. Um sie zu gewährleisten, taucht man das Papier kurze Zeit vollständig in die Reagenslösung ein (2% Anilin und 2% Trichloressigsäure in Äthylacetat, kurz vor Gebrauch gemischt), läßt es 30 min senkrecht an der Luft hängen (Startlinie nach unten) und erwärmt im Trockenschrank 5 min auf 85° C, um die Farben zu entwickeln. Für Fructose, Rohrzucker und Raffinose verwendet man besser ein Reagens, welches aus 85%iger Phosphorsäure und 0,1%iger Resorcinlösung in Äthylacetat (10:90 Vol), ebenfalls kurz vor Gebrauch gemischt, besteht (Reaktionstemperatur 90° C). Zur Messung kann man Licht von 400 bis über 560 mμ benutzen; Verff. messen bei 515 mμ. Bei Zuckergehalten von 25—100 μg in einem Fleck ist die Farbstärke (reflection density) proportional dem Logarithmus der Zuckermenge; halblogarithmisches Papier ist deshalb zur graphischen Auswertung der Messungen vorteilhaft. Da die Farbtöne je nach der Natur des Zuckers verschieden sind, muß man für jeden Zucker Eichmessungen mit genauen Einwaagen durchführen. Die Ergebnisse sind auf etwa ± 5% reproduzierbar. F. Neumann

Charakteristische chromatographische Reaktionen auf Glucose und auf Aceton schlagen F. M. Šemjakin und O. S. Lobachina[4] vor. *Nachweis von Glucose. Mit citronensaurem Kupfer.* 2 Tropfen 0,02%ige, 0,1%ige oder 2,4%ige Glucoselösung

[1] Vgl. **150**, 285 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1645—1647 (1954). Dptm. Agricult., Albany, Calif.

[3] Siehe S. V. Vaeck, Nature (London) **172**, 213 (1953); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 48 (1954); vgl. diese Z. **141**, 455 (1954); **144**, 143 (1955).

[4] Ž. anal. Chim. **10**, 65 –68 (1955) [Russisch]. Pharmazeut. Inst., Moskau.

werden punktförmig auf das Chromatographierpapier aufgetragen. Auf demselben Startpunkt werden 1 Tr. citronensaures Kupferreagens und danach 4–5 Tr. entsprechende Entwicklungslösung (dest. Wasser, verdünnten Alkohol oder Aceton) aufgebracht. Das Papier wird im Trockenschrank 3 min auf 100° C erhitzt, wobei sich grellgefärbte konzentrische Ringe bilden. Aschefreies Papier gibt die größere Zahl von Ringen. — *Mit Kupfer-Ionen im alkalischen Milieu* (nach Trommer). 2 Tr. Glucoselösung, danach 1 Tr. 10%iger Natronlauge und 1 Tr. 1%iger Kupfersulfatlösung werden punktförmig auf das Papier aufgetragen. Anschließend wird das Papier 2–5 min bei 100° C im Trockenschrank erhitzt. Es bildet sich ein gelblichgrüner, von hellgelben Streifen umgebener Fleck. Beide Reaktionen werden bei der *Glucosebestimmung im Urin* angewandt. — *Nachweis von Aceton. Reaktion mit Furfurol.* Man trägt 2 Tr. sehr verdünnter Acetonlösung (1 g Aceton 1 Liter Wasser), 1 Tr. 1%ige Furfurollösung in 95%igem Alkohol und 1 Tr. 10%ige Natronlauge auf das Chromatographierpapier auf, erhitzt auf 100° C und gibt in das Zentrum des Fleckens 1 Tr. konz. Salzsäure. Der Fleck färbt sich in Anwesenheit von Aceton grellrot. — *Reaktion mit Nitroprussidnatrium.* 2 Tr. der zu untersuchenden Acetonlösung, 1 Tr. 10%ige Nitroprussidnatriumlösung und 1 Tr. 10%ige Natronlauge werden auf das Chromatographierpapier aufgetragen. Es bildet sich ein roter Fleck. 1 Tr. hinzugefügter Essigsäure erzeugt verschiedene Farben. Diese Methode ist zur *Bestimmung von Aceton im Urin* anwendbar. Martha Wildau

Zur quantitativen Bestimmung von Glucose und Galactose modifizieren H. Fisher, R. G. Hansen und H. W. Norton[1] das Verfahren nach Brückner, das auf der Messung der Absorption der Zucker nach Zusatz einer schwefelsauren Orcinlösung beruht. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil der Probe, der 0,2 mg Gesamtzucker enthalten sollte, wird in einer Küvette mit Wasser auf 2 ml ergänzt und dann mit Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung 3 n daran ist. Dann fügt man unter Kühlen im Eisbad 2 ml einer schwefelsauren Orcinlösung (zu 50 ml einer 4%igen wäßrigen Orcinlösung gibt man 50 ml verd. Schwefelsäure [2:3] zu) und ferner 6 ml einer 92%igen Schwefelsäure zu. Man mischt mit Hilfe eines Stickstoffstromes, den man durch eine Capillare in die Lösung leitet, und erhitzt anschließend 4 min im Wasserbad bei 67–68° C. Nachdem 5 min mit Eis gekühlt wurde, liest man die Absorption bei 470 und 560 mμ ab. Zur Berechnung werden folgende Formeln angegeben: mg Glucose = 2,13 u – 1,18 v, mg Galactose = 0,61 u + 0,55 v (u = Extinktion bei 470 mμ, v = Extinktion bei 560 mμ). *Zur Bestimmung der Zucker in Blut* wird eine Enteiweißung nach Somogyi mit Zink- und Bariumhydroxyd, zur Entfernung störender Ionen eine Anwendung von Ionenaustauschern (Mischung von IR 45 und Dowex 50), zur Isolierung eine papierchromatographische Trennung mit einer Mischung von Äthylacetat—Pyridin—Wasser als Lösungsmittel und Anilinoxalat als Fixiermittel empfohlen. Bei der Untersuchung im Gehirn stören andere Zucker. Als Empfindlichkeitsgrenze wird 0,03 mg bei Glucose und 0,01 mg für Galactose angegeben in dem Bereich von 0–0,150 mg Zucker. Doris Heiligmann

L. M. White und G. E. Secor[2] gründen den *mikroskopischen Nachweis von Mikrogrammengen d-Fructose* auf das kristallisierte Dioxan-Solvat des d-Fructose-2,4-dinitrophenylhydrazons. — *Arbeitsweise.* 1. *Reine Zuckerlösungen.* Einen Teil der Lösung gibt man auf einen Objektträger, läßt an der Luft trocknen und befeuchtet mit Hilfe eines Glasstabes mit Dinitrophenylhydrazin (DPH)-Reagens (5 ml Äthylacetat + 0,1 g 2,4-DPH auf dem Dampfbad erhitzen und überstehende Lösung ohne Filtration verwenden). Man kann auch — was jedoch weniger günstig

[1] Analyt. Chemistry **27**, 857—859 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1016—1018 (1955). U.S.-Dpmt. Agric., Albany, Calif.

ist — mit pulverförmigem 2,4-DPH bestreuen und nichtanhaftendes Pulver entfernen. Sodann umgibt man die Vertiefung eines Hohlschliff-Objektträgers mit Mineralöl (Paraffinöl), bringt in die Vertiefung 1 μl Dioxanreagens (0,3 ml Salzsäure [1:9] + 9,7 ml 1,4-Dioxan), bedeckt sofort mit dem umgedrehten ersten Objektträger und drückt fest an, um einen luftdichten Verschluß herzustellen. — 2. *Zucker auf Papierchromatogrammen.* Das Chromatogramm spült man mit wasserfreiem Diäthyläther ab und schneidet den Zuckerfleck in Form eines Rechteckes (etwa 4,4×6,4 cm) aus, von dem man noch an einer Schmalseite zwei Dreiecke (etwa 1,3×2,2 cm) abschneidet. Sodann eluiert man den Zucker aus dem Papier, indem man zwischen zwei Objektträgern von einer Seite diesen Streifen (mit der nicht zugespitzten Seite, die man gefaltet [0,3 cm] hat) und von der anderen Seite einen Filtrierpapierstreifen (etwa 2,5×0,6 cm) einfügt, letzteren in eine Petrischale mit Wasser taucht und das Ganze verschlossen hält. Vom Eluat fängt man nur einen Tropfen auf, um Verunreinigungen aus dem Papier möglichst gering zu halten. Zur Reinigung gibt man dann 5 mg Austauschergemisch (2 Teile Duolite A-4 [35 bis 60 mesh] und 1 Teil Amberlite IR 120-H [35—60 mesh]) hinzu und verdampft bei Raumtemperatur unter einem Strom filtrierter Luft bis fast zur Trockne. Den Zuckerrückstand überträgt man dann mit Hilfe einer Mikropipette und kleinen Anteilen von Wasser (zusammen nicht mehr als 6 μl) auf einen Objektträger, läßt eintrocknen und verfährt weiter wie bei reinen Zuckerlösungen. — Die so hergestellte Diffusionszelle beobachtet man unter dem Mikroskop (Vergrößerung 25 und 100) bei Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung. Die Bildung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone kann fast sofort oder (besonders bei sehr kleinen Mengen) erst nach Stunden erfolgen. Häufig wird der Zuckerfleck vom Dioxan nicht vollständig durchfeuchtet; man hilft dann durch Neigen der Zelle nach. Wenn die Reaktion vollendet erscheint, öffnet man die Zelle, läßt trocknen, gibt 1 μl Pyridin hinein, verschließt wieder und beobachtet die Auflösungsgeschwindigkeit sowie die etwaige Bildung neuer Kristalle. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Dioxansolvat) der d-Fructose erscheint in Büscheln feiner gelber Nadeln mit zugespitzten Enden und löst sich rasch in Pyridin. Von reinen Lösungen können noch 0,5 μg, von chromatographierten noch 10 μg d-Fructose nachgewiesen werden. Mikroskopisch sichtbare Reaktionsprodukte erhält man auch von l-Fucose, d-Mannose, d-Galactose und l-Arabinose, jedoch ist die Reaktion für diese Zucker weniger empfindlich und verläuft langsamer. Alle diese Zucker können an Hand der im Original mitgeteilten Erscheinungsformen und Eigenschaften ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone voneinander unterschieden werden. Auch Zucker, die nicht mit 2,4-DPH reagieren, beeinträchtigen den Nachweis, ebenso wie Verunreinigungen aus dem Papier. Sind d-Fructose enthaltende Oligosaccharide vorhanden, die durch die verwendete Salzsäure leicht hydrolysiert werden, so kann an deren Stelle Oxalsäure benutzt werden. Die Identifizierung wird dann jedoch durch eine Vielzahl auftretender Kristallformen erschwert. F. Schärtl

Zur Bestimmung von Fructose nach der Seliwanoff-Reaktion[1] empfiehlt W. Chefurka[2] die Aufstellung einer Eichkurve, die unter Berücksichtigung einer ausreichenden Farbentwicklungszeit, die von der Fructosekonzentration abhängig ist, dem Beerschen Gesetz folgt. Bei Verwendung von 514 mμ im Beckman-DU Spektrophotometer werden bei einer Konzentration von 200 μg/ml Fructose 3 Std bei 50 μg/ml Fructose 1 Std als Entwicklungsdauer angegeben. Bei 20 μg/ml wird

[1] Seliwanoff, T.: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 281 (1887); vgl. diese Z. **33**, 230 (1894); **40**, 559 (1901); Roe, J. H.: J. biol. Chemistry **107**, 15 (1934); vgl. diese Z. **132**, 208 (1951).

[2] Analyst (London) **80**, 485—486 (1955). Dptm. Agric., London, Ont. (Canada).

die maximale Farbintensität sofort erreicht. Die Resorcinkonzentration hat einen großen Einfluß auf die Farbintensität. Bei Konzentrationen über 0,1% Resorcin nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion ab. DORIS HEILIGMANN

Die Bestimmung der Einzelbestandteile aus Gemischen von Fructose (F), Glucose (G), Lactose (L), Maltose (M), reduzierenden Dextrinen oder Oligosacchariden (O), nichtreduzierenden Dextrinen (D) und Saccharose (S) läßt sich nach F. T. VAN VOORST[1] *auf biochemischem Wege* durchführen. Nach in früheren Veröffentlichungen von F. T. VAN VOORST[2] beschriebenen Verfahren wird unter Verwendung von LUFFS Kupferreagens das reduzierende Vermögen (R_1) einerseits des unbehandelten Analysenmaterials, andrerseits nach dessen Vergärung mit Saccharomyces cerevisiae (R_1^{sc}), mit Candida pseudotropicales (R_1^{cp}) und mit beiden Hefen zugleich (R_1^{sccp}), wozu insgesamt bei Syrupen nur etwa 14 Std benötigt werden, ermittelt. Nachdem außerdem F nach dem Verfahren von C. J. KRUISHEER[3] bestimmt worden ist, ergeben sich die Gleichungen: $R_1 = F + G + L + M + O$; $R_1^{sc} = L + O$; $R_1^{cp} = M + O$ und $R_1^{sccp} = O$, woraus sich der Anteil aller Komponenten errechnen läßt. Sind gleichzeitig Dextrine vorhanden, so werden diese sowie O in einem weiteren Ansatz durch 1½stündige Hydrolyse in 3%iger Salzsäure bei 100° C in Glucose übergeführt. Im Original werden die analytische Aufarbeitung von drei Stärkesirupen beschrieben und die Analysenbefunde zahlenmäßig belegt.
K. SÖLLNER

Die Fällung von sauren Polysacchariden mit quaternären Ammoniumsalzen untersucht J. E. SCOTT[4]. Als Fällungsmittel eignen sich z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid, Cetylpyridiniumchlorid und Benzylcetyldimethylammoniumchlorid. Die Niederschläge lösen sich etwa zu 1 mg in 50 ml Wasser. *Carboxylgruppenhaltige Polysaccharide* reagieren erst oberhalb p_H 1,8 und lassen sich dadurch von solchen, die *Schwefelsäuregruppen* enthalten und bereits ab p_H 0,5 unlösliche Verbindungen bilden, unterscheiden. *Zur analytischen Bestimmung der Säuregruppen* versetzt man die Kohlenhydratlösung mit überschüssiger Cetylpyridiniumchloridlösung und ermittelt im Filtrat den Fällungsüberschuß spektrophotometrisch bei 260 mμ. Auf diese Weise sind noch Sulfat- oder Carboxylmengen von 10 μg in 1 ml erfaßbar. Die Methode ergab bisher brauchbare Werte bei den sauren Schwefelsäureestern von Chitin, Dextran, Laminarin, Pectin und Alginsäure. F. NEUMANN

Zur papierchromatographischen Trennung von 2-Phosphoglycerinsäure und 3-Phosphoglycerinsäure verwendet R. W. COWGILL[5] Whatman-Papier Nr. 1 oder besser Nr. 52, das streifenweise einmal durch 0,5%ige wäßrige Lösung von $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ oder 0,4%ige Lösung von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ (Gew./Vol) gezogen und im Luftstrom getrocknet wird. Vor Gebrauch werden an beiden Enden etwa 12 mm abgeschnitten. Auf die Streifen werden Flecken von 0,1—1,0 μMol Phosphatester gegeben. Verschiedene Mengen Salz und der p_H-Wert der Lösung beeinflussen die Wanderungsgeschwindigkeit der Phosphoglycerinsäuren nicht. Mit absteigendem Lösungsmittel (83 –90%ige Ameisensäure—Wasser –95%iger Äthylalkohol

[1] Stärke **7**, 105—107 (1955). Alkmaar (Holland).

[2] Chem. Weekblad **35**—**40** (1938—1943); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **83**, 414 (1952); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 813 (1948); vgl. diese Z. **120**, 212 (1940); **125**, 235 (1943); vgl. auch diese Z. **133**, 379 (1951); **137**, 50, 51 (1952/53).

[3] Chem. Weekblad **23**, **25**, **26**, **29**, **30** (1926—1933); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, **50** (1930, 1931); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **58**, **63**, **64**, **69** (1929—1935); vgl. diese Z. **82**, 326 (1930); **84**, 469 (1931); **90**, 392 (1932).

[4] Chem. and Ind. **1955**, 168—169. Univ. Manchester (England).

[5] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **16**, 614 (1955). Univ. Berkeley, Calif.

[1:29:70]) werden in 20 Std bei Raumtemperatur Chromatogramme erhalten, die getrocknet, nach R. S. Bandurski und B. Axelrod[1] mit Molybdänsäure besprüht, genau 5 min bei 100° C getrocknet und um das Papier wieder biegsam zu machen, kurz gedämpft werden. Bei UV-Bestrahlung im Abstand von 10 cm liefern die Phosphorsäureester innerhalb von 10 min blaue Flecken. Setzt man den Abstand vom Startpunkt zum Mittelpunkt des Flecks für 2-Phosphoglycerinsäure gleich 1,00, dann ergeben sich folgende Abstände für die untersuchten Verbindungen: 3-Phosphoglycerinsäure 0,4; Anorganisches Phosphat 2,1; α- und β-Glycerinphosphat 0,95; Fructose-1,6-phosphat 0,28; Glucose-1-phosphat 0,56; Glucose-6-phosphat 0,67; Glycerinaldehyd-3-phosphat 0,95. H. Carls

Dialkyldithiophosphate sind nach R. F. Makens, H. H. Vaughan und R. R. Chelberg[2] *polarographisch* durch Oxydation an der Tropfelektrode bestimmbar, wenn in 0,1 n Überchlorsäure als Grundlösung und nach Belüften mit Stickstoff polarographiert wird ($m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}061$ $mg^{2/3}sec^{-1/2}$ bei $-0{,}15$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode in 0,1 n Überchlorsäure). Bis zu Konzentrationen von 10^{-3} m sind die beobachteten Stromstärken der Konzentration linear proportional. In $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung liegen die anodischen Halbstufenpotentiale für Natriumdiäthyldithiophosphat bei $-0{,}04$ V, für das Di-n-propyl-salz bei $-0{,}131$ V, für das Diisopropyl-salz bei $-0{,}104$ V, für das Diisobutyl-salz bei $-0{,}200$ V, für das Di-sek.-butyl-salz bei $-0{,}203$ V und für das Di-n-butyl-salz bei $-0{,}204$ V. Sie sind sämtlich stark konzentrationsabhängig. Die Elektrodenreaktion verläuft über die Oxydation des Quecksilbers und über die Reaktion des entstandenen Hg_2^{2+} zu metallischem Quecksilber und dem Hg^{II}-Salz des Dithiophosphats. An Platinelektroden entstehen Bis-(dialkyldithiophosphoryl)-disulfide. K. Cruse

Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von organischen Peroxydverbindungen gründen A. M. Siddiqi und A. L. Tappel[3] auf die Umsetzung mit Kaliumjodid und Messung der Farbe des freigewordenen Jods. Im Konzentrationsbereich von Null bis etwa 0,00003 m Benzoylperoxyd ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Die Methode kann zur Bestimmung aller organischer Peroxyde benutzt werden, die man auch nach der jodometrischen Methode nach C. H. Lea[4] bestimmen kann. — *Ausführung.* Die Eichkurve wird mit 4 ml Benzoylperoxydlösung von steigender Konzentration (0 -0,00003 m, in mit reinem Stickstoff entlüftetem abs. Methanol gelöst) aufgestellt. Die Lösungen werden in 15 ml Reagensgläsern oder Küvetten mit 4 ml Chloroform—Essigsäuregemisch (1 Teil Chloroform + 2 Teile Essigsäure unter Stickstoffatmosphäre aufbewahren) und unmittelbar danach mit einer gesättigten abs. methylalkoholischen Kaliumjodidlösung versetzt. Man stellt die Lösung für 15 min in ein Wasserbad von 37° C. Anschließend erfolgt nach dem Abkühlen die Messung gegen einen Blindansatz bei Grünfilter (500—570 mμ). Die ungekannten Proben werden in Methanol gelöst und 4 ml aliquote Teile wie oben beschrieben behandelt und gemessen. H. Pohl

Über die Polarographie organischer Peroxyde hat M.-L.-J. Bernard[5] in einer ausführlichen Zusammenfassung berichtet und dabei die Halbstufenpotentiale in Tab. 1 (S. 388) angegeben. Nicht allein die Gestalt der Polarogramme wird im einzelnen erörtert, es werden auch die bei der polarographischen Reduktion feststellbaren

[1] J. biol. Chemistry **193**, 405 (1951); vgl. diese Z. **137**, 312 (1952/53).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1062—1064 (1955). College of Mining and Technol., Houghton, Mich. (USA).

[3] Chemist-Analyst **44**, 52 (1955). Univ. Davis, Calif. (USA).

[4] J. Soc. chem. Ind. **65**, 286 (1946).

[5] Ann. Chimie, Sér. 12, **10**, 315—352 (1955). École Polytechnique, Vernon.

Struktureinflüsse und Reduktionsmechanismen diskutiert, die sich aus den Polarogrammen ablesen lassen. Die Anwendung der polarographischen Analyse 1. auf die Bestimmung des Wasserstoffperoxydgehalts in Peroxydlösungen, sowie des Peroxydgehalts in Äther und 2. zur Beobachtung der Peroxydation von Citral und der Autoxydation einer Terebenthinessenz wird beschrieben.

Tabelle 1

Halbstufenpotentiale in wäßriger Lösung			in wasserfreier Lösung		
Dicyclopentadienperoxyd	— 0,0	gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode in 0,1 n KCl	Benzoylperoxyd	— 0,0	gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode in 0,3 m LiCl in Benzol-Methanol
Terebenthinperoxyd	— 0,0		Ammoniumpersulfat	— 0,0	
Terpinolenperoxyd	— 0,0		Peressigsäure	— 0,0	
Limonenperoxyd	— 0,0		Bernsteinsäureperoxyd	— 0,19	
Linolenperoxyd	— 0,0		Dicyclopentadienperoxyd	— 0,835	
Citralperoxyd	— 0,0		Pinenperoxyd	— 0,845	
Dioxanperoxyd	± 0,0		Terpinolenperoxyd	— 0,835	
Cyclohexanonperoxyd	0,0		Limonenperoxyd	— 0,850	
Peressigsäure	+ 0,0		Linolenperoxyd	— 0,800	
Butylperbenzoat	+ 0,0		Ölsäureperoxyd	— 0,61	
Ammoniumpersulfat	+ 0,0		Citralperoxyd	— 0,91	
Methylhydroperoxyd	—0,25/—0,3		Dioxanperoxyd	— 0,875	
Äthylhydroperoxyd	—0,25/—0,3	in 0,01 n LiCl	Cumenperoxyd	— 0,68	
Butylhydroperoxyd	— 0,32	in 0,01 n LiCl	Cyclohexanperoxyd	— 0,77	
Methacrylat d. Methylperoxyd	— 0,1	in 0,1 n KCl	Pinanperoxyd	— 0,80	
Dioxyäthylperoxyd	— 0,35	in 0,1 n KCl	Menthanperoxyd	— 0,76	
Acetonperoxyd	— 0,46	in 0,01 n LiCl	Butylperbenzoat	— 0,82	
Diäthylperoxyd	— 0,5	in 0,1 n KCl	Cyclohexanonperoxyd	— 0,92	
Methylhydroxyd	— 0,6?	in 0,01 n LiCl	Acetonperoxyd	nicht reduzierbar	
Diäthylperoxyd	— 0,7?	in 0,01 n HCl	Dibutylperoxyd	nicht reduzierbar	
Wasserstoffperoxyd	— 0,99	in 0,01 n HCl	Hydrobutylperoxyd	— 1,10	
			Wasserstoffperoxyd	— 1,06	

K. Cruse

Über die Ultrarotspektren von Alkylhydroperoxyden berichten H. R. Williams und H. S. Mosher[1]. Die Verff. untersuchten 9 primäre und 8 sekundäre reine flüssige Alkylhydroperoxyde im Spektralbereich 2—15 μ. Die Spektren der zugehörigen Alkohole wurden in jedem Falle zum Vergleich mit aufgenommen. Die Hydroperoxyde zeigen eine charakteristische aber ziemlich schwache Absorption im

[1] Analyt. Chemistry **27**, 517—521 (1955). Univ. Stanford, Calif. (USA).

Bereich 11,4—11,8 μ, die jedoch zur Identifizierung der Hydroperoxyde nicht ausreicht, da die entsprechenden Alkohole oft auch in diesem Bereich absorbieren. Alle primären und sekundären Hydroperoxyde absorbieren außerdem im Bereich 12,0 bis 12,5 μ, und zwar haben die Peroxyde mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen zwei Absorptionsmaxima bei etwa 12,1 und 12,4 μ, die mit ungerader Kohlenstoffzahl nur ein Maximum bei etwa 12,3 μ. A. Kurtenacker

Ultrarotcharakterisierung der Substitution von Seitenketten in Monoalkylbenzolen. Mit Hilfe der nichtebenen C-H-Deformationsschwingungen zwischen 11,4 und 14,8 μ läßt sich nicht nur die Substitutionsart an Aromaten bestimmen, sondern auch eine etwaige Verzweigung oder Substitution des α-C-Atoms in Monoalkylbenzolen. W. J. Potts, jr.[1] fand an 42 Derivaten des Äthylbenzols, die in der Seitenkette in verschiedener Weise substituiert waren, daß zwar die eine der beiden Banden, die in monosubstituierten Benzolen auftreten, lagekonstant ist (14,3 μ), die kurzwelligere dagegen (13,0—13,5 μ) empfindlich gegen Substitution eines oder beider Wasserstoffatome des α-C-Atoms ist. Sie liegt bei allen α-substituierten oder verzweigten Derivaten in der Nähe von 13,2 μ, gleichgültig, ob die Substitution durch CH_3-, Halogen, -OH, -OR, -OCOR erfolgt oder ob das α-C-Atom Teil eines Epoxyd- oder alicyclischen Ringes ist. Nur dann, wenn eine unsubstituierte α-CH_2-Gruppe vorliegt, verschiebt sich die Bande in das Gebiet $>$ 13,30 μ, im Mittel auf 13,4 μ, ohne Rücksicht auf die Lage etwaiger Substitution an anderen Stellen der Seitenkette. Es gibt nur wenige Ausnahmen von dieser Regel: Störungen durch Bandenaufspaltungen infolge Fermiresonanz wurden bei β-Chlorsubstitution beobachtet, da hier die intensive CCl-Schwingung in das gleiche Frequenzgebiet fällt. Auch bei α- oder β-Phenylderivaten wurden durch Resonanzaufspaltung mehrere Banden beobachtet, die der Verf. auf die enge Nachbarschaft intensiver Oscillatoren zurückführt. H. Specker

Eine neue Methode der Analyse der isomeren Dialkylbenzole haben Ju. G. Mamedaliev, I. G. Ismailzade, Š. Mirzoeva, T. Zejnalova und Ch. M. Abdullaeva[2] durch quantitative Bestimmung von Oxydationsprodukten der Isomeren der Phthalsäure mit Hilfe der röntgenographischen Methode ausgearbeitet. Die Eichmaßtabellen (Röntgendiffraktionstabellen) wurden mittels der synthetisierten Phthalsäureisomeren aus chemisch reinen 1,2-, 1,3- und 1,4-Xylolen zusammengestellt. An Hand dieser Eichmaße wird auf mikrophotometrischem Wege aus der Mischung der Pulverdiagramme jedes Phthalsäureisomers quantitativ bestimmt. Die Genauigkeit der Methodik beträgt 4—5%. Martha Wildau

Dinitrobenzole, Dinitronaphthaline und Dinitroanthrachinone können nach J. Franc[3] sehr gut papierchromatographisch auf mit Petroleum getränktem Papier getrennt werden. Zur Imprägnierung taucht man Streifen von Whatman-Papier Nr. 4 (13$\times$35 cm) in ein Benzin—Petroleumgemisch 90:10. Nach dem Verdampfen des Benzins bei Raumtemperatur wird das Imprägnieren wiederholt. Verwendet wird die Petroleumfraktion 190—275° C. Auf die 6 cm vom Rand entfernte Startlinie trägt man 10 μl der zu untersuchenden Lösung mit 5—20 μg Substanz auf. Am besten geeignet sind Mengen von 5 μg jeder Komponente. 20 μg ergeben schon Schwänze. Die Entwicklung erfolgt sofort nach dem Auftragen der Starttüpfel mit einem Gemisch von Äthanol—Wasser—Essigsäure (20:14:1), mit

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1027—1030 (1955). Dow Chemical Co., Midland, Mich.

[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR, N.S., **102**, 529–530 (1955) [Russisch]. Erdöl-Inst. wiss. Akad. Azerbajdžan (UdSSR).

[3] Chem. Listy **49**, 872—875 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

dem man auch die Atmosphäre der Kammer sättigt. Die Laufzeit (absteigend) beträgt 3—4 Std, der Laufweg 15—20 cm. Im filtrierten UV-Licht läßt sich die Mehrzahl der Tüpfel an der dunkelbraunen Fluorescenz erkennen. Die 1,5-Isomeren sind erst bei höheren Konzentrationen sichtbar. Die Sichtbarkeit wird durch Besprühen der Papiere mit 0,005%iger alkoholischer Fluoresceinlösung und Trocknen an der Luft entsprechend den Angaben von Th. Wieland und L. Bauer[1] verbessert. Die Flecken erscheinen dann im UV-Licht dunkel auf hellem Untergrund. Ehrlichs Reagens bewährt sich vor allem zur Unterscheidung von Mononitro- und Dinitroverbindungen. Man besprüht das Papier zuerst mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid in etwa 5%iger Salzsäure, trocknet bei 100° C und besprüht hierauf mit einer 1%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 n Salzsäure. Die Mononitroverbindungen geben gewöhnlich hellere Färbungen (gelb gegenüber orange bis rot bei Dinitroverbindungen). Es wurden folgende R_f-Werte gefunden: *o-Dinitrobenzol* 0,76, *m-Dinitrobenzol* 0,56, *1-Nitronaphthalin* 0,33, *1,5-Dinitronaphthalin* 0,00, *1,8-Dinitronaphthalin* 0,80, *1-Nitroanthrachinon* 0,17, *1,5-Dinitroanthrachinon* 0,00, *1,8-Dinitroanthrachinon* 0,77, *1,6-Dinitroanthrachinon* 0,43, *1,7-Dinitroanthrachinon* 0,70, *Anthrachinon* 0,28. Die R_f-Werte der Isomeren wurden erstmals auch vorausberechnet. Hierzu diente die für einzelne Isomere geltende, von J. Franc und J. Latinák[2] abgeleitete Beziehung zwischen R_f und dem Dipolmoment μ für den Fall unpolarer fixer Phasen entsprechend der Gleichung $R_f = K + 0{,}1\ \mu$. Die berechneten und gefundenen R_f-Werte stimmen gut überein. Bei *technischem Dinitrobenzol* konnte das in einer Menge von 1% vorhandene p-Isomere nicht nachgewiesen werden. Sein R_f-Wert sollte 0,16 betragen. Diese Stelle wird jedoch von dem sich ausziehenden m-Dinitrobenzolfleck verdeckt, was beim Auftragen größerer Tüpfel auftritt. Im *technischen Dinitroanthrachinon* lassen sich die 2,6- und 2,7-Isomeren mit dieser Methode nicht nachweisen, da deren Dipolmomente praktisch gleich sind jenen der 1,5- und 1,6-Isomeren. H. Freytag

Zur polarographischen Bestimmung von Dinitrofluorbenzol geben P.-E. Wenger, D. Monnier und S. Faraggi[3] folgende *Vorschrift* an: Es wird in Sodapufferlösung (0,1 m Natriumcarbonat, 0,05 m Natriumhydrogencarbonat) von p_H 10 gearbeitet, in der die Probe, entsprechend 100 mg in 100 ml, in 30—45 min auf 60° C erwärmt und dann wieder abgekühlt wird. Die auf das zehnfache verdünnte Lösung wird 10 min mit Wasserstoff durchperlt und polarographiert (t = 2,94 sec. m = 2,72 mg/sec, 17 cm Hg-Säule). Die Höhen der bei $E_{1/2}$ = — 0,59 bzw. —0,91 V gelegenen Stufen sind unter diesen Bedingungen im Bereich von 0,1—8,1 mg je 10 ml (etwa $5 \cdot 10^{-5}$—$4 \cdot 10^{-3}$ m) der Konzentration linear proportional. Die Bestimmung ist auch bei p_H 5 in 50%iger Pufferlösung (9,7 ml 0,1 m Citronensäurelösung und 10,3 ml 0,2 m Dinatriumhydrogenphosphatlösung) mit 20% Alkohol und 2 Tropfen 0,5%iger Polyvinylalkohollösung als Maximumunterdrücker an den gleichen Stufen möglich. Allerdings wird hier die Genauigkeit von 4—7% nicht erreicht. Eine dritte Stufe, die in alkalischer Lösung auftritt, wird Nebenreaktionen zugeschrieben. Mikrocoulometrisch wird die erste Stufe als eine 4-, die zweite als eine 5-Elektronenreaktion erwiesen. — Das Bestimmungsverfahren soll dazu dienen, *Histidin* in Form seiner Dinitrofluorbenzolverbindung nach papierchromatographischer Isolierung zu bestimmen. K. Cruse

Über eine allgemeine Methode der Analyse von Zweistoffgemischen primärer aromatischer Amine mit stark verschiedenem Basizitätsgrad berichtet A. L.

[1] Angew. Chem. **63**, 511 (1951); vgl. diese Z. **136**, 366 (1952).
[2] Chem. Listy **49**, 317, 328 (1955).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 89—99 (1955). Univ. Genf (Schweiz).

Remizov[1]. Ausgehend von der Beobachtung, daß in ihrer Basizität stark unterschiedene primäre Amine auch unterschiedlich rasch mit salpetriger Säure reagieren, wurden Bedingungen ausgearbeitet (Temperatur, Säuregrad), unter denen sich solche Amine von verschiedener Basizität nacheinander mit Natriumnitrit titrieren lassen. Für 2 solche Aminpaare wurden Vorschriften erarbeitet: 1. *p-Nitranilin* und *p-Anisidin*. Die Prüflösung wird auf 90—100 ml verdünnt, mit Salzsäure auf 0,2 n angesäuert, auf —3 bis 0° C abgekühlt (Eis—Salz-Gemisch) und bei dieser Temperatur nicht allzu rasch mit 0,1 n $NaNO_2$-Lösung titriert. Bei unbekanntem Säuregehalt der Lösung wird erst mit Natronlauge gegen Kongorot alkalisiert, dann mit Salzsäure bis 0,2 n angesäuert. Mit Jodstärkepapier wird erst geprüft, wenn die citronengelbe Färbung der Lösung merklich abnimmt. Die Titration gilt als beendet, wenn nach Zusatz von 0,1 ml $NaNO_2$-Lösung die Papierfärbung sich 1 min lang hält. Die verbrauchten Milliliter Titrierlösung (abzüglich 0,05 ml) geben den Gehalt an p-Nitranilin an. Darauf werden 5 ml konz. Salzsäure und 5 —10 ml 25%iger KBr-Lösung (bromatfrei) zugegeben und bei 3—0° C mit $NaNO_2$-Lösung bis zur dauernden Blaufärbung (Jodstärkepapier, 8 —10 min) titriert. Der Gehalt an p-Anisidin ergibt sich aus dem Gesamtverbrauch minus Titration des p-Nitranilins, der Fehler beträgt ± 1%; der letzte Titrationstropfen wird verworfen. 2. *Anilin—Streptocid (Sulfanilamid)*. Man verdünnt auf 100—120 ml, säuert auf 0,2 n (besser 0,1 n) an und titriert bei —2 bis —3° C unter Zusatz von Metanilgelb. Die Prüfung mit Jodstärkepapier erfolgt erst nach dem Verschwinden der Rosafärbung (Kontrolle durch Zusatz von 0,1 ml $NaNO_2$-Lösung, Verwerfen von 0,2 ml $NaNO_2$-Lösung). Sodann werden 5 ml Salzsäure und 2 g KBr zugefügt und die Titration bei + 3 bis + 5° C bis zur dauernden Blaufärbung (3—5 min) des Reagenspapiers beendet. Der Anilingehalt wird aus dem Gesamtverbrauch an $NaNO_2$-Lösung minus der Milliliter $NaNO_2$-Menge, die für die Streptocidtitration verbraucht wurde, berechnet. Die Ergebnisse sind befriedigend, wenn mehr Streptocid als Anilin vorliegt; bei geringeren Streptocidmengen oder mehr als 0,5 ml Anilin empfiehlt es sich, 5—10 ml austitrierte 0,1 n Streptocidlösung zuzusetzen (die bei der Berechnung abzuziehen sind). — Die Ermittlung des Titrationsendpunktes ist schwierig, daher sind Titrationen von Lösungen mit bekanntem Gehalt zu empfehlen. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens. A. v. Wilpert

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel u. Gesundheitspflege bezügliche

Für die quantitative papierchromatographische Bestimmung kondensierter Phosphate in Lebensmitteln, besonders in Schmelzkäse empfehlen W. Köberlin und H. Mair-Waldburg[2] folgende *Arbeitsweise*. Der Käse wird mit einem Eiweißfällungsmittel angerieben und die nach dem Filtrieren erhaltene klare Lösung durch Anwendung der Rundfiltertechnik in die Phosphatbestandteile aufgetrennt. Die Phosphatzonen werden mit einem Sprühreagens sichtbar gemacht, der Phosphorgehalt wird nach dem Ausschneiden und Veraschen der Flecken colorimetrisch bestimmt. Bei unbekannten Phosphatgemischen erfolgt zunächst eine qualitative Vorprüfung nach dem Verfahren von H. Grunze und E. Thilo[3]. — *Ausführung*. Man verreibt 5 g Käse in einer Reibschale mit 5 ml Wasser, setzt 10 ml 20%ige

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **28**, 755—760 (1955) [Russisch]. Lensowet-Inst., Leningrad.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 231—235 (1955). Milchwirtsch. Unters.- u. Vers.-Anst. Kempten (Allgäu).

[3] S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. **1953**, Nr. 5, 3; vgl. diese Z. **149**, 281 (1956).

Trichloressigsäure zu, verreibt wieder und filtriert. 10—20 mg des klaren Filtrates (mit höchstens 1% Phosphatbestandteilen) werden auf einem Kreis von etwa 13 mm ⌀ um den Mittelpunkt des quadratisch geschnittenen Papierblattes (Sch. & Sch. 2040b gl) aufgetragen und eingetrocknet. Man bringt in die Chromatographierkammer (Abb. im Original) und benutzt als Fließmittel das Gemisch Isopropanol-Wasser-20%ige Trichloressigsäure-25%iges Ammoniak (70:10:20:0,3)[1]. Nach einer Laufzeit von 2 Std trocknet man in heißer Luft, besprüht mit butanolischer Eisen(III)-rhodanidlösung, die hergestellt wird durch Ausschütteln eines Gemisches von 2 Vol 0,1%iger $FeCl_3$-Lösung und 1 Vol 1%iger NH_4SCN-Lösung mit 3 Vol von dest. Butanol und Verwendung der butanolischen Phase als Reagens. Die Phosphatzonen (farblos auf rotem Grund) werden ausgeschnitten und in Porzellantiegeln bei 500—550° C verascht. Zur Hydrolyse der Polyphosphate versetzt man die Asche mit 5 ml 10%iger Schwefelsäure, hält 3 Std im Trockenschrank von 100° C, spült dann in einen 100 ml-Meßkolben und neutralisiert nach Zugabe von 10 ml 10%iger Natronlauge mit 10%iger Schwefelsäure gegen Phenolphthalein. Hierauf versetzt man die Lösung mit 1 ml Molybdän-Schwefelsäure (3 Vol 70%ige Schwefelsäure + 1 Vol 10%ige Ammoniummolybdatlösung) und 4 Tr. Zinn(II)-chloridlösung (500 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 7,5 ml konz. Salzsäure + 42,5 ml Wasser) und mißt die Blaufärbung nach 15 min gegen einen Blindwert bei 278 mμ (Filter Hg 578 im Eppendorf-Photometer). Die mit Ansätzen bekannten Phosphatgehaltes aufgestellte Eichkurve ist im Bereich 0—45 μg P eine Gerade. Die mittleren Streuungen betragen bis zu $\pm$ 0,7% (absolut.) Die größten Streuungen ergeben sich in den äußeren Zonen.

Bei dem beschriebenen Verfahren lassen sich als Einheiten trennen: Mono-(Ortho-)-, Di(Pyro-)-phosphat, Triphosphat, die 3 Phosphate Trimeta-, Tetra- und Tetrametaphosphat, die Gruppe Penta- bis Dekaphosphat und die (am Startpunkt verbleibenden) höher kondensierten Phosphate. — Für die qualitative Auswertung bewährte sich an Stelle der Eisen(III)-rhodanidlösung das folgende Molybdatreagens: Man besprüht zunächst mit einer Mischung von 100 ml 7,5%iger Ammoniummolybdatlösung und 100 ml 65%iger Salpetersäure, trocknet bei 100° C, besprüht dann mit einem Lösungsgemisch von 25 g Kaliumhydrogensulfit, 1 g Natriumsulfit und 0,2 g Metol (jedes für sich gelöst) in 100 ml und trocknet bei Raumtemperatur. W. Dewald

Über die Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln diskutiert R. Truhaut[2]. Zur Zerstörung der organischen Substanz empfiehlt Verf., die Probe mit einem Gemisch von Magnesiumoxyd und Magnesiumacetat $1^1/_2$—2 Std auf 600° C in einer Platin- oder Nickelschale zu erhitzen. Als andere Möglichkeit zur Isolierung des Fluors wird eine Elektrodialyse beschrieben, die bei 100—120 V und 0,25 A über 18—24 Std vorgenommen wird. Als Ausgangsmenge werden 5—10 g, als Dialysierflüssigkeit bidest. Wasser verwendet. Zur Trennung des Fluors von störenden Metall-Ionen wie Al^{III}, Fe^{II}, Fe^{III} wird mit Hilfe einer hierfür geeigneten Destillationsapparatur eine Wasserdampfdestillation nach Zusatz von Schwefelsäure (oder Perchlorsäure) und Quarz durchgeführt. Zur Überprüfung eines Fluorgehaltes sollte ein Blindversuch durchgeführt werden. Störende Chlor-Ionen können durch Silbersalzzugabe zurückgehalten werden. — Die quantitative Erfassung des Fluors kann entweder nach colorimetrischen oder volumetrischen Verfahren erfolgen. Die *colorimetrische Bestimmung*[3] *des Fluors* beruht auf der Zerstörung der Farbbildung

[1] S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. **1953**, Nr. 5, 3; vgl. diese Z. **149**, 281 (1956).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 290—312 (1955). Fac. Pharm., Paris (Frankreich).

[3] De Boer, J. H.: Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vgl. diese Z. **68**, 253 (1926).

zwischen Zirkonium(IV)-Salzen und Natriumalizarinsulfonat in salzsaurer Lösung durch Fluor unter Bildung eines stabilen Fluorkomplexes. Man mißt die Abnahme der Farbe und vergleicht den Farbrückgang mit dem nach Zusatz einer Fluorlösung bekannten Gehalts erhaltenen. Verf. erwähnt noch eine Reihe colorimetrischer Bestimmungen, die alle auf dem gleichen Prinzip beruhen. Bei den *volumetrischen Verfahren*[1] wird die Menge der Metallösung bis zur Farbbildung mit Natriumalizarinsulfonatlösung als Indicator gemessen. Mit Hilfe dieser Verfahren können noch μg-Mengen Fluor in Lebensmitteln erfaßt werden. - In langen Tabellen wird der Fluorgehalt der verschiedensten Lebensmittel angegeben. Doris Heiligmann

Zur Bestimmung von Fluor in Knochenmehl veröffentlichen J. C. Bartlet, D. Kavanagh und R. A. Chapman[2] eine Methode, bei der das Fluor nach Veraschen der Substanz zunächst durch eine Destillation nach H. H. Willard und O. B. Winter[3] mit Perchlorsäure von störenden Substanzen getrennt wird und dann anschließend mit Hilfe einer Eisensalicylatlösung bei p_H 3,1 colorimetrisch bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* 4—6 g Substanz werden in einer Platinschale bei 650° C wenigstens 2 Std lang geglüht. Dann wird nach Zusatz von 30 ml 70%iger Perchlorsäure, 0,2 g Silbersulfat oder -perchlorat und etwas Seesand aus einem Claisenkolben bei 135—137° C im Wasserdampfstrom destilliert. 190 ml Destillat, die in der Vorlage mit 1 n Lauge gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht wurden, neutralisiert man mit 1 n Perchlorsäure und gibt noch zusätzlich 5—6 Tr. Perchlorsäure zu. Nachdem auf 200 ml ergänzt wurde, versetzt man 5 ml der Mischung, deren p_H-Wert zwischen 3 und 5 betragen sollte, in einem 25 ml-Meßkolben mit 1 ml Pufferlösung (6,1 g Monochloressigsäure + 1,7 g Natriumhydroxyd werden mit Wasser zu 200 ml gelöst und auf p_H 3,1 eingestellt) und 5 ml Eisensalicylatlösung (siehe unten). Nachdem zur Marke aufgefüllt wurde, mißt man die Extinktion bei 530 mμ in einer 5 cm-Küvette im Beckman-Spektrophotometer gegen dest. Wasser. Gleichzeitig wird eine fluorfreie Probe gemessen, die die gleichen Mengen Puffer- und Eisensalicylatlösung enthält. Von der Extinktion dieser Lösung wird die Extinktion der Probelösung abgezogen. Die Differenz hängt nahezu linear vom Fluorgehalt ab. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit 0—12 ml NaF-Lösung (1 ml = 10 μg F) aufgestellt wird. — Bei mehr als 100 μg Fluor sollte eine geringere Menge Destillat zur Anwendung kommen. Die Probe muß nach Zusatz der Eisensalicylatlösung vor direktem Licht geschützt werden. Die Analysenergebnisse sind auf $\pm$ 2,3% genau, die Streuung der Werte beträgt $\pm$ 4,7%. — *Eisensalicylatlösung.* Man löst 0,75 g Salicylsäure in Wasser und versetzt mit 25 ml Eisen(III)-nitratlösung, die 0,608 g Fe in 500 ml enthält. Man füllt auf 1 l auf und bewahrt in dunkler Flasche längstens 2 Wochen auf. Doris Heiligmann

Über die Bestimmung von Tannin und Polyphenolen in Lebensmitteln berichten C. J. B. Smit, M. A. Joslyn und A. Lukton[4]. Verff. stellten eine Reihe vergleichende Versuche an mit der Permanganatmethode nach Loewenthal[5] und dem von M. J. Pro[6] modifizierten colorimetrischen Verfahren nach Folin-Denis. Als Ausgangssubstanz diente eine Reihe der verschiedensten Phenole wie Hydrochinon,

[1] Willard, H. H., and O. B. Winter: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[2] Canad. J. Technol. **33**, 348—355 (1955). Food and Drug Labs., Dpmt. of Health and Welfare, Ottawa, Ontario (Canada).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1159—1162 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[5] Assoc. Off. Agric. Chem., Offic. Methods of Analysis 7th edit., S. 175, 225, 479 (1950).

[6] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 285 (1952); vgl. diese Z. **138**, 449 (1953).

Brenzcatechin, Pyrogallol, Catechin, Quercetin, Resorcin, Tannine des Handels und Tannin, das aus den verschiedenen Früchten gewonnen wurde. Dabei ergaben sich größere Differenzen. Eine gute Übereinstimmung bei Anwendung beider Methoden konnte nur bei Tannin, das aus Obst isoliert wurde, erzielt werden. Hierzu werden 50 g Substanz mit 250 ml 95%igem Alkohol 15 min am Rückfluß erhitzt und filtriert. Dann fügt man 20 ml gesätt. neutrale Bleiacetatlösung zu und stellt mit 10%iger Natronlauge auf p_H 7 ein. Nachdem man über Nacht stehen ließ, wird der Niederschlag abzentrifugiert, 3mal mit wenig Wasser ausgewaschen und das Blei durch Amberlite IR 120 entfernt. Nun wird durch ein Filter Whatman Nr. 2 filtriert und auf dem Wasserbad auf 50 ml eingeengt. Zur Entfernung des restlichen Alkohols gibt man 50 ml Wasser zu und dampft abermals auf dem Wasserbad auf 50 ml ein. Dann wird in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur weiteren Bestimmung verwendet. Zur Erleichterung der Erkennung des Endpunktes bei der Permanganatmethode diskutieren Verff. eine colorimetrische Endpunktsbestimmung. Potentiometrische Messungen führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. DORIS HEILIGMANN

Nachweis von künstlichen und natürlichen Lebensmittelfarben. M. MOTTIER und M. POTTERAT[1] berichten ausführlich über das Verfahren, das sie zur Identifizierung der Lebensmittelfarben im Laufe mehrerer Jahre entwickelt haben[2]. Das Verfahren beruht auf der Extraktion bzw. Adsorption der Farbstoffe und anschließender Chromatographie mit Hilfe von Aluminiumoxydplatten. Zur Isolierung der fettlöslichen Farbstoffe behandelt man die in Pentan gelöste Substanz mit aktiviertem Aluminiumoxydpulver, Carotine bleiben in dem Lösungsmittel zurück. Wasserlösliche Farbstoffe werden mit Chinolin extrahiert in Gegenwart eines Acetatpuffers von p_H 3, dabei werden auch Anthocyane und Flavone miterfaßt, die aber später durch Behandeln mit Aluminiumoxydpulver getrennt werden können. Mit Hilfe einer Mischung von Chinolin-Äther (1:3) und 1—2 ml Wasser wird der Farbstoff von der Chinolinlösung ausgezogen; bei Anwesenheit gewisser Farbstoffe wird noch zur Trennung ein Behandeln mit Aluminiumoxydpulver erforderlich. Zur Identifizierung werden Lösungsmittelgemische aus Wasser, Äthanol und Butanol, für fettlösliche Farbstoffe außerdem Pentan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton, absol. Alkohol und Wasser, für wasserlösliche Farbstoffe noch Mischungen aus Säuren oder Alkalien empfohlen. Die Trennung der Farbstoffe erfolgt auf Aluminiumoxydplatten. Mit Hilfe einer Capillare werden 10—30 μl aufgetragen und bei 104° C getrocknet. Oder man trägt ein Gemisch aus Aluminiumoxydpulver und der wäßrigen Farbstofflösung mit einem Spatel auf die Platte auf. Der Nachweis erfolgt durch Vergleich gegen gleichbehandelte Farbstofflösungen. Als Empfindlichkeitsgrenze wird 0,5 –0,1 μg angegeben. Zur weiteren Identifizierung dienen die R_f-Werte, ferner das Beobachten im UV-Licht, das Besprühen mit Salzsäure oder das Betupfen mit Schwefelsäure (1:1), zum Nachweis von Sudan I, Sudan G und Annatto Antimontrichlorid in Chloroform. Zur Haltbarmachung der Platten werden Paraffin und Cetylalkohol empfohlen. DORIS HEILIGMANN

Für die quantitative polarographische Bestimmung von Kupfer in süßen und in vergorenen Getränken haben H. TANNER und H. RENTSCHLER[3] eine neue

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 46—56 (1955). Lab. Contrôle des Denrées alimentaires, Bern (Schweiz).

[2] Vgl. MOTTIER, M., u. M. POTTERAT: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 118, 123 (1952); **44**, 192, 293 (1953); vgl. diese Z. **143**, 150 (1954); **144**, 282 (1955).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 209 –219 (1955). Eidgenöss. Versuchsanstalt Wädenswil (Schweiz).

Vorschrift ausgearbeitet: 10 ml Trauben- oder Obstsaft oder 20 ml Wein bzw. Obstwein werden in der Platinschale eingedampft und nach wiederholtem Aufnehmen in wenig Wasser verascht. Die weiße Asche wird mit 3 ml konz. Salzsäure gelöst, es wird zur Trockne eingedampft und 3 Std bei 300° C getrocknet. Mit 1 ml Salzsäure wird aufgenommen, in ein 10 ml-Kölbchen übergeführt und nach Zusatz von etwas Phenolphthalein mit n Ammoniaklösung neutralisiert. Man gibt dann als Grundlösung 2 ml einer Lösung hinzu, die 240 g Äthylendiamin (4 Mol) und 107 g Ammoniumchlorid (2 Mol) im Liter enthält, und füllt auf. Es wird noch 3 min mit Stickstoff durchperlt, bevor die Tropfelektrode eingesetzt und im durch Glasfritte vom Anodenquecksilber getrennten Gefäß in Stickstoffatmosphäre polarographiert wird ($t = 2{,}5$ sec). Direkt anschließend werden etwa 10 –20 μg Kupfer zugesetzt, Stickstoff wird durchgeleitet (1 min) und wiederum polarographiert. Mit der verwendeten Grundlösung wird nur eine Kupferstufe bei 0,54 V gegen die Bodenanode erhalten. die sehr steil verläuft und daher gut auswertbar ist. Säfte und Weine mit Kupfergehalten bis zu 12 mg/l können mit einem Fehler von maximal 3,5% analysiert werden. K. Cruse

p-Oxybenzoesäure und ihre Ester in Fruchtsäften (Apfel- und Traubensaft) sind nach J. Deshusses[1] durch Kupplung mit *Diazo-p-nitranilin* colorimetrisch bestimmbar. Es ist folgende *Arbeitsweise* einzuhalten: Je nach zu erwartender Estermenge schüttelt man 25, 50 oder 100 ml Fruchtsaft mit der gleichen Menge Äther einige Minuten lang, dekantiert die Ätherschicht dann in einen Erlenmeyer-Kolben und wiederholt die Extraktion noch zweimal. Dann destilliert man den Äther bis auf 2—3 ml ab und verjagt den Ätherrest mit einem Luftstrom. Der Ätherextrakt ist zumeist mit gerbstoffartigen Stoffen verunreinigt, die mit dem Kupplungsreagens eine schwache Gelbfärbung liefern. Zur Reinigung nimmt man den Rückstand mit 10 ml 96 Vol-%igem Äthanol auf und läßt diese Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule (nach Brockmann; 14 × 1 cm) fließen. Den Erlenmeyer-Kolben und die Säule wäscht man hierauf mit 40 ml Alkohol in 10 ml-Anteilen aus. Die alkoholische Lösung dampft man im 100 ml-Kolben auf dem Wasserbad bis auf 1—2 ml ein und versetzt mit 10 ml n Natronlauge. Man kocht zur Verseifung unter Rückfluß 2 Std lang. Nach dem Auskühlen fügt man 11 ml n Schwefelsäure hinzu und stumpft deren Überschuß mit Natriumhydrogencarbonat ab. Je nach Estermenge verdünnt man die Lösung auf 100 oder 200 ml, versetzt einen 1—3 mg p-Oxybenzoesäure entsprechenden Anteil mit 20 ml 4%iger Boraxlösung und 400 ml Wasser, fügt 10 ml der Diazolösung hinzu, schüttelt, läßt 15 min stehen, verdünnt auf 500 ml und mißt mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 47) in 5 mm- oder 2,5 mm-Küvetten. Die Eichkurve wird mit 5—20 ml einer Lösung von p-Oxybenzoesäure (100 mg in 2 ml NaOH-Lösung gelöst, dann mit n Schwefelsäure schwach angesäuert, mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert und auf 500 ml verdünnt) aufgestellt. Das *Diazoreagens* bereitet man aus 9 ml einer Lösung von 3,5 g p-Nitranilin in 5 ml Wasser + 45 ml 37%iger Salzsäure + Wasser bis zu 500 ml, der man 9 ml 5%ige Natriumnitritlösung zusetzt, schüttelt und 5 min lang mit Eis kühlt, weitere 36 ml Nitritlösung hinzugibt und nach dem Auffüllen zu 100 ml 15 min mit Eis kühlt. Die Resultate an Fruchtsäften (Tabellen) sind sehr befriedigend. H. Freytag

Die beste Methode Kalium im Wein zu bestimmen, erblickt G. V. Austerweil[2] nicht in der Fällung als Bitartrat, sondern als Hexanitrodiphenylaminverbindung. — *Ausführung.* 2 ml Wein werden mit Natronlauge vorsichtig auf p_H 7 – Bromthymol als Indicator – eingestellt und mit 4 ml einer wäßrigen Standardlösung von Mg-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 37—40 (1955).

[2] Chem. and Ind. **1955**, 952 (Paris).

hexanitrodiphenylamin versetzt. Die Mischung wird 15 min bei 0° C gehalten und dann zentrifugiert. Den Niederschlag wäscht man mit wenigen Millilitern der Mg-Salzlösung und anschließend mit Eiswasser aus. Die gefällte Substanz kann entweder nach dem Trocknen bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz gravimetrisch oder nach dem Lösen in heißem Wasser oder Alkohol colorimetrisch (Vergleichslösung) bestimmt werden. J. Koch

Vergleichende Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Wein führte J. Boxastre[1] durch, indem er die Methode von Pasteur-Reboul, die gravimetrische Methode als Kaliumkobaltnitrit und das flammenphotometrische Verfahren mit der Methode von O. Reichard[2] (Fällung als Tetraphenyloborat) verglich. Verf. kommt dabei zu dem Ergebnis, daß die Kaliumbestimmung als Tetraphenyloborat innerhalb von 3 Std exakte Werte liefert und daher für Serienuntersuchungen bestens geeignet ist, wenn ein Flammenphotometer nicht zur Verfügung steht. Die Kaliumwerte, die bei direkter Bestimmung im Wein erhalten werden können, liegen etwas über denjenigen, die aus der Asche zu ermitteln sind. J. Koch

Ein „Einheitsverfahren" zur quantitativen Bestimmung der Citronensäure im Wein als Pentabromaceton (PBrA) bringt O. Reichard[3] in Vorschlag. Das Verfahren, das auf ältere Angaben des Verf.[4] zurückgreift, wird nach eingehenden Untersuchungen über die Löslichkeit von Bariumcitrat, die Bromierung der Citronensäure und die gravimetrische Bestimmung von PBrA beschrieben. *Arbeitsweise.* 25 ml Wein werden in einer Porzellanschale (auch Pt-Schale) mit Ammoniak (gegen Lackmus) neutralisiert, mit 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung versetzt und unter Umrühren auf dem Wasserbad auf 5 ml eingeengt. Der Rückstand ist unter Nachspülen mit 5 ml heißem Wasser in ein graduiertes Zentrifugenglas (50 ml) zu übertragen und mit der 3fachen Raummenge 96%igem Äthanol zu versetzen. (Die Alkoholkonzentration soll 70 Vol-% betragen!). Nach dem Zentrifugieren wäscht man den Bodensatz 2mal mit je 10 ml 70%igem Äthanol aus (Aufrühren, Zentrifugieren) und läßt die Waschflüssigkeit gut abtropfen. Nun fügt man dem Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstab tropfenweise 20 ml 10%ige Schwefelsäure zu, trägt dann 2,5 ml einer Kaliumbromid-bromatlösung (10 g KBr + 2,3 g $KBrO_3$ gelöst in 100 ml Wasser) ein und füllt mit 10%iger Schwefelsäure bis zur Marke 25 ml auf. Nach dem Zentrifugieren werden 20 ml der Lösung (= 20 ml Wein) in einem 50 ml-Becherglas auf 0° C gekühlt und tropfenweise mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt — erst nach Verschwinden der Violettfärbung kann ein weiterer $KMnO_4$-Zusatz erfolgen — bis über Goldgelb und Braun eine Trübung und ein dunkelbrauner Bodensatz entstehen. Der Bodensatz, der während einer ½ stündigen Kühlung auf 0° C bestehen bleiben muß, wird mit wenigen Tropfen schwefliger Säure — falls erforderlich unter Zusatz einiger Tropfen der KBr-$KBrO_3$-Lösung aufgehellt (Farbe: citronengelb) und in einem Filtertiegel (1G 4) gesammelt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser trocknet man den Tiegel mit dem PBrA im Vakuumexsiccator über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz (2 Std) und stellt anschließend das Tiegelgewicht „leer" fest, indem man PBrA mit 3 mal 2 ml Äthanol entfernt und erneut trocknet. Durch Multiplikation des PBrA-Gewichtes mit dem empirischen Faktor 0,5000 errechnet man den Citronensäuregehalt (mit Kristall-

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 347—351 (1955). Station Agronomique et Oenologique de Bordeaux (Frankreich).

[2] Diese Z. **140**, 188 (1953).

[3] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 218—224 (1955). Dillingen/Donau.

[4] Reichard, O.: diese Z. **99**, 81, 161 (1934); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **68**, 138 (1934); **72**, 50 (1936); vgl. diese Z. **99**, 138, (1934).

wasser) in 20 ml Wein. In dem Faktor ist berücksichtigt, daß man wegen der Löslichkeit von PBrA nur 92—94% des theoretischen Citronensäuregehaltes findet.

J. Koch

Den Nachweis von Gluconsäure in Weinen aus edelfaulen Trauben erbringen H. Rentschler und H. Tanner[1] auf papierchromatographischem Weg (R_f-Wert = 0,02, Filterpapier Sch. & Sch. 2043a, Laufmittel 5 m Ameisensäure-n-Pentanol [1:1], Laufzeit 60 Std). Gleichzeitig wurde die Gluconsäure aus einem Wein, der mit Botryris cinerea befallenen Blauburgunder Trauben hergestellt wurde, isoliert und als Phenylhydrazid (Schmelzpunkt 191° C unkorr.) bestimmt. Zur Isolierung und zum papierchromatographischen Nachweis werden die Kationen des Weines mit dem Austauscher IR 100 und die störenden Begleitstoffe wie Zucker, Gerbstoffe u. a. mit dem Austauscher IR-4B entfernt. — *Zum papierchromatographischen Nachweis von Glucuronsäure neben Galacturonsäure* wird der Wein über die vorstehend angeführten Ionenaustauscher filtriert, die Säuren werden von dem Anionenaustauscher IR-4B mittels 3%igem Ammoniakwasser eluiert und die Lösung wird im Vakuum bei 60° C eingeengt. Als Laufmittel wird n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) verwendet. (Entwicklungszeit 18 Std, Sprühreagens: Lösung von 0,15 g o-Aminophenol in 20 ml Äthanol + 10 ml 50%ige Orthophosphorsäure.) R_f-Werte: Glucuronsäure 0,33, Galacturonsäure 0,16. Gluconsäure und Glucuronsäure kommen nur in Weinen aus edelfaulen Trauben vor.

J. Koch

Zur Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen überprüfen J. Lafon und P. Couillaud[2] die Grundlagen der Methode von X. Rocques[3], um die besten Bedingungen für eine zuverlässige Durchführung festzustellen. Das Verfahren beruht darauf, daß man 10 ml des alkoholischen Destillats von 66,7 Vol-% mit 10 ml konz. Schwefelsäure 1 Std auf 120° C erhitzt. Die entstandene gelbbraune Färbung wird mit derjenigen verglichen, die eine alkoholische Lösung liefert, die im Liter Alkohol 1 g Isobutylalkohol enthält. — Verff. stellen fest, daß die Farbentwicklung nach 1 Std keineswegs beendet ist, die Intensität der Färbung nimmt vielmehr während mindestens 2 Std weiter zu. Das Destillat soll nicht mehr als 2,5 g/l höhere Alkohole enthalten, die Temperatur von 120° C muß genau eingehalten werden. Es wird daher vorgeschlagen, ein Glycerinbad zu verwenden, das mit einem Thermostaten genau auf 120° C gehalten wird. Die Konzentration der Schwefelsäure soll mindestens 95% betragen. Die Säure muß wasserhell sein und darf mit reinem Äthanol keine Farbreaktion geben. Der Alkoholgehalt des zu prüfenden Destillates soll möglichst 66,7 Vol-% ± 5 entsprechen. — *Ausführung.* 100 ml Weinbrand werden auf 50 Vol-% eingestellt, mit 1 g m-Phenylendiaminchlorhydrat versetzt und einer Destillation (absteigender Kühler) unterworfen. Man fängt 75 ml Destillat auf und benutzt zur Farbreaktion 10 ml (der Gehalt an höheren Alkoholen darf 2 g/l Alkohol nicht übersteigen), die man mit 10 ml mindestens 95%iger Schwefelsäure 1 Std im Glycerinbad auf 120° C erhitzt. Die Farbmessung erfolgt im Photocolorimeter. Ausgewertet wird an Hand einer in Isobutylalkohol aufgestellten Eichkurve. Die Streuungen der Werte sollen 10% nicht übersteigen.

Die Methode von Komarowsky ist in ihrer ursprünglichen Form nicht besser als die Methode von Rocques. In der Modifikation von J. F. Guymon und J. Nakagiri[4] ist es ein genaues Verfahren, das aber die Verwendung eines Spektrophoto-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 200—208 (1955). Eidgenöss. Versuchsanstalt, Wädenswil, Schweiz.

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 273—282 (1955). Station Viticole, Cognac (Frankr.).

[3] Ann. Chim. analyt. **1897**, 142.

[4] Proc. Amer. Soc. Enologists **3**, 117, 134 (1952).

meters oder selektiven Filterphotometers voraussetzt. — *Ausführung.* Man versetzt 1 ml Destillat, dessen Alkoholgehalt zwischen 3 und 50 Vol-% schwanken kann, mit 20 ml Schwefelsäure, die 0,5 g Dimethylaminobenzaldehyd enthält, erhitzt 20 min auf 100° C und mißt innerhalb 10 und 30 min die Farbintensität bei 520 mμ. Ausgewertet wird mit Eichkurven, die mit Isobutyl- oder Isoamylalkohol aufgestellt werden. J. Koch

Nickel in Bier bestimmen M. Kenigsberg und I. Stone[1], indem sie den Trockenrückstand des Bieres verbrennen, die Asche in Salzsäure aufnehmen, störendes Kupfer und Eisen mit Dithizon entfernen, das Nickel nach A. P. Rollet[2] mit Dimethylglyoxim und Brom umsetzen und die in alkalischer Lösung entstehende braunrote Färbung messen. — Da die organische Substanz des Bieres wegen Bildung dunkler Produkte stört, ist ihre Verbrennung nicht zu entbehren. — *Ausführung.* 100 ml Bier dampft man trocken und verbrennt den Rückstand bei 500—550° C. Die Asche nimmt man in 2 ml Salzsäure (1:1) und 2 ml Wasser auf, läßt auf dem Wasserbad eintrocknen, löst wieder mit 1 ml verdünnter Salzsäure (1:9) und 2 ml Wasser und verdünnt auf 6 ml. Mit je 4 ml 0,05%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff schüttelt man so oft aus, bis die Dithizonfarbe sich nicht mehr ändert. Von der so gereinigten wäßrigen Lösung versetzt man 5 ml mit 0,5 ml 1%iger Dimethylglyoximlösung in 95%igem Alkohol und mit gesättigtem Bromwasser im Überschuß (etwa 1 ml) und läßt 10 min stehen. Danach fügt man 0,5 ml konz. Ammoniak hinzu, verdünnt auf 10 ml, zentrifugiert und colorimetriert innerhalb der folgenden 15 min unter Benutzung eines Grünfilters. — Von Bieren mit mehr als 0,5 mg Ni im Liter wendet man weniger als 100 ml an. F. Neumann

Einen Filtrierpapiertest zum Nachweis peroxydischer Verbindungen in Fetten beschreiben K. Täufel und R. Vogel[3]. Zur Untersuchung werden die Fette in Aceton zu einer 5%igen Lösung gelöst und in einer Menge von 1—1,5 mg Fett auf das Filtrierpapier (Sch. & Sch. Nr. 2043a oder 2043b) in einer Oberfläche von 4—5 cm^2 verteilt. Durch diese große Oberflächenentwicklung tritt eine starke Beschleunigung der Autoxydation selbst bei Nahrungsmitteln ein, die meist relativ wenig ungesättigt sind. Die oxydierten Stoffe werden mit Eisen(II)-sulfat-Ammoniumrhodanidreagens besprüht, die entstehende Farbe wird 5 min nach dem Besprühen festgestellt, und auf Grund der Farbtönung der Peroxydgehalt des Fettes abgeschätzt. (*Reagens.* 5 g NH_4SCN + 0,5 ml konz. Schwefelsäure + 5 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 50 ml. Etwaige Rotfärbung wird mit 0,3 g Eisenpulver beseitigt. In Flasche mit Bunsen-Ventil ist das Reagens haltbar.) — Das Verfahren gibt die Möglichkeit, in einem den natürlichen Bedingungen des Fettverderbens angepaßten Modellversuch mittels des Papiertestes die Autoxydation solcher Produkte relativ rasch und mit einfachsten Hilfsmitteln zu bestimmen und Aussagen über die Sauerstoffanfälligkeit bzw. über die Lagerstabilität zu machen. Betreffs Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. H.-F. Kurandt

Den Grad der Ranzidität und Reversion von Speiseölen haben S. S. Chang und F. A. Kummerow[4] an der Menge der flüchtigen Carbonylverbindungen verfolgt. Diese werden aus dem zu untersuchenden Öl bei 80° C mit Hilfe eines Stickstoffstromes in eine mit fester Kohlensäure gekühlte Vorlage übergeführt und dort kondensiert. Die durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gebildeten

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1339—1340 (1955). Wallerstein Laboratories, New York.

[2] C. R. Acad. Sci. **183**, 212 (1926); vgl. diese Z. **86**, 252 (1931); **128**, 354 (1948).

[3] Fette u. Seifen **57**, 393—399 (1955). Inst. Ernähr.-Forsch., Potsdam-Rehbrücke u. Humboldt-Univ. Berlin.

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 341—344 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

Hydrazone werden an ihrer Absorption bei 480 mμ gemessen. Als Maßstab für deren Menge dient der Carbonylindex, d. h. die auf 100 g Substanz bezogene Absorption, multipliziert mit dem Faktor 1000. Die Carbonylverbindungen können noch in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ molar erfaßt werden. An verschiedenen Ölen wurde gezeigt, daß der Carbonylindex in Korrelation steht zu dem geschmacklichen Befund. Die chemische Methode erlaubt allerdings feinere Unterschiede zu erkennen als die organoleptische. Die Methode wird daher als Mittel zur Bewertung der Geschmacksstabilität von Speiseölen vorgeschlagen. L. Acker

Einen papierchromatographischen Nachweis von Antioxydantien hat K. F. Gander[1] angegeben. Die Verschiedenartigkeit der in Frage kommenden Antioxydantien macht die gesonderte Anwendung von verschiedenen Fließmitteln notwendig, von denen 6 angegeben werden. Von den verschiedenen zur Sichtbarmachung bisher vorgeschlagenen Reagentien werden besonders empfohlen: Silbernitratlösung und Dichlorchinonchlorimidlösung. Mit diesen Reagentien lassen sich die Antioxydantien auch neben störenden Substanzen, wie sie in Margarine oder beispielsweise in mit Zwiebeln ausgebratenem Schmalz vorliegen können, erkennen, wenn man die Auswertung 20—30 min nach dem Besprühen vornimmt. Die durch störende Stoffe hervorgerufenen Farbflecken machen sich erst später bemerkbar. Die bei den einzelnen Antioxydantien auftretenden Farbtöne sind im Original angeführt, das auch eine Reihe von Belegchromatogrammen enthält. L. Acker

Zum Nachweis von tierischen Fremdfetten in Hühnerfett eignen sich nach C. Franzke[2] die Bestimmung der Jodzahl, die Wägung der Bromadditionsprodukte oder die Messung der Lichtabsorption. Das letzte Verfahren gestattet noch 15% Rindertalg im Hühnerfett zu erkennen. Die Analysenwerte sind gut reproduzierbar und die Fehlermöglichkeiten gering. Bei der gravimetrischen Bestimmung der Polybromstearinsäuren liegt die untere Erfassungsgrenze für Rinderfett bei etwa 20%. Die Ergebnisse sind aber nicht gut reproduzierbar. Die Jodzahlbestimmung ist am einfachsten durchzuführen, aber nur zum Nachweis von mehr als 40% Rinderfett geeignet. Alle Verfahren geben nur bei normaler Zusammensetzung der Fettsäuren zuverlässige Resultate. — *Ausführung.* Die *Jodzahl* wird nach Hanuš bestimmt; die Jodzahlen liegen für Hühnerfett bei 60—72, für Rinderfett bei 32—51. — *Bestimmung der Bromadditionsprodukte*[3]. 1—2 g des durch 6 Std lange Extraktion mit Petroläther gewonnenen Fetts werden mit 30 ml alkoholischer 0,5 n Kalilauge am Rückfluß verseift. Nachdem man die Hälfte des Alkohols abdestilliert und 50 ml Wasser zugegeben hat, wird in einem Scheidetrichter vom Unverseifbaren abgetrennt. Nach Zugabe von 20 ml n Salzsäure, 50 ml gesättigter Kochsalzlösung und 20 ml Petroläther wird durchgeschüttelt, nach 10 min von der wäßrigen Phase abgetrennt und die Petrolätherschicht 3mal mit jeweils 5 ml gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert ab und wägt die Fettsäuren nach Abdestillieren des Petroläthers. Für die weitere Bestimmung dient Petroläther, der an Tetrabromstearinsäure gesättigt ist. Zur Bromierung löst man in 10 ml Petroläther, kühlt auf —8° C ab und versetzt tropfenweise mit einer auf —8° C gekühlten Lösung von 5 ml Brom in 100 ml Petroläther bis zur Färbung. Nachdem noch 30 min bei —8° C belassen wurde, stellt man das Gemisch über Nacht auf Eis, erwärmt dann auf Zimmertemperatur, filtriert den Niederschlag in einen G3-Glasfiltertiegel und wäscht 2mal mit je 3 ml Petroläther nach. Dann wird ½ Std im Vakuum getrocknet, gewogen, zur Reinigung nochmals gewaschen, im

[1] Fette u. Seifen **57**, 423—425 (1955). Margarine-Union A. G., Hamburg.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 81—84 (1955). Humboldt-Univ. Berlin.

[3] Vgl. auch Franzke, C., Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 27 (1954); vgl. diese Z. **144**, 287 (1955).

Vakuum vorgetrocknet, ½ Std bei 80° C getrocknet und wieder gewogen. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte liegen für Schweine- und Rinderfett unter 6 mg Polybromid/g Fettsäuren, während Hühnerfett Werte zwischen 26,2 und 34,5 mg Polybromid/g Fettsäuren liefert. Als maximaler Fehler wird ± 50% angegeben. — *Messung der Lichtabsorption.* Man mißt die UV-Absorption der Fettsäuren nach der Alkali-Isomerisierung bei 233 mμ. Bei dieser Wellenlänge besitzt die alkaliisomerisierte Linolsäure ein charakteristisches Maximum. Während bei Hühnerfett Extinktionswerte ($E^{1\%}_{1\,cm}$) zwischen 110,5 und 128,5 gemessen wurden, lagen sie bei Rinder- und Schweinefett zwischen 18,9 und 47,0[1]. DORIS HEILIGMANN

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig modifiziert O. WINKLER[2] die Methode nach S. A. SCHOU und J. ABILDGAARD[3], die auf der Messung der UV-Absorption der Honiglösungen beruht, ferner das Verfahren nach S. AKABORI[4], bei dem die Farbintensität nach Zusatz von Barbitursäure und p-Toluidin gemessen wird. — *Arbeitsweise.* Zu 10 ml einer Honiglösung (Grundlösung 1:5) gibt man in einem 100 ml-Meßkolben 50 ml Wasser und jeweils 1 ml CARREZ-I-Lösung (150 g $K_4[Fe(CN_6)] \cdot 3\,H_2O$ werden mit Wasser zu 1 l gelöst) und CARREZ-II-Lösung (30%ige Zinkacetatlösung), mischt durch und ergänzt mit Wasser auf 100 ml. Nachdem filtriert wurde (die ersten 20 ml werden verworfen), mißt man die Extinktion gegen eine Blindprobe bei 325, 285 und 245 mμ. Der Gehalt an Oxymethylfurfurol ergibt sich aus folgender Beziehung: mg/100 g = $43{,}1 \cdot \frac{E_{285}-(E_{245}+E_{325})/2}{\text{Schichtdicke}}$. Während die drei Meßwerte bei einem oxymethylfurfurolfreien Honig annähernd eine lineare Beziehung ergeben, tritt bei Oxymethylfurfurollösungen bei 282 mμ ein starkes Absorptionsmaximum auf. — Bei dem 2. Verfahren versetzt man zum Nachweis von Oxymethylfurfurol je 2 ml der Grundlösung in zwei Reagensgläsern mit jeweils 5 ml p-Toluidinlösung (zu 10 g p-Toluidin vom Fp 45° C fügt man 50 ml Isopropanol, spült in einen 100 ml-Meßkolben und ergänzt, nachdem noch 10 ml Eisessig zugegeben wurden, mit Isopropanol zur Marke). In das erste Reagensglas gibt man anschließend 1 ml Barbitursäurelösung (500 mg bei 105° C getrocknete Barbitursäure werden mit 70 ml Wasser in einem 100 ml-Meßkolben unter Erwärmen im Wasserbad gelöst und dann zur Marke aufgefüllt), in die 2. Probe gibt man als Vergleichsprobe dagegen 0,7 ml Wasser und 0,3 ml Neutralrotlösung (10 ml einer 0,1%igen wäßrigen Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 1 ml Eisessig versetzt und dann mit Wasser bis zur Marke ergänzt) und betrachtet nach 3 min die Farbentwicklung von oben gegen einen weißen Untergrund. Die Farbintensität der Vergleichsprobe entspricht 5 mg Oxymethylfurfurol/100 g Honig. — Zur quantitativen Bestimmung fügt man zu je 2 ml Grundlösung 5 ml p-Toluidinlösung und sofort zur ersten Probe 1 ml Wasser (Blindprobe), zur andern Probe 1 ml Barbitursäurelösung und mißt die Extinktion nach 3—4 min gegen die Blindprobe in einem Photometer bei 550 mμ oder im Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 55. Man erhält den Oxymethylfurfurolgehalt (mg/100 g), indem man die Extinktion, bezogen auf die Schichtdicke, mit 19,2 multipliziert. Während unverfälschte Honige nur 1—4 mg-% Oxymethylfurfurol enthielten, ergaben sich bei Kunsthonigen 50—150 mg-%. Verf. konnte bei einer Reihe von Versuchshonigen mit beiden Verfahren übereinstimmende Werte erhalten. DORIS HEILIGMANN

[1] Vgl. auch FRANZKE, C., Fette u. Seifen **55**, 837 (1953); vgl. diese Z. **143**, 384 (1954).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 161—167 (1955). Univ. Marburg.

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **68**, 502 (1934); vgl. diese Z. **103**, 148 (1935).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 139 (1933).